



БАГМУТ Александр Григорьевич.
Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физики Национального
технического университета «ХПИ».
Специалист в области электронной микроскопии,
структуры и фазовых превращений в тонких
пленках, член Европейского общества микроскопии.



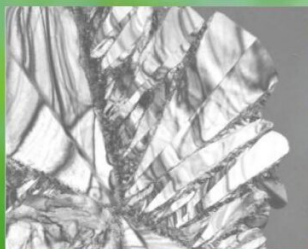
БАГМУТ Иван Александрович.
Кандидат технических наук, доцент кафедры
компьютерного моделирования процессов
и систем Национального технического
университета «ХПИ». Программист.



ВВЕДЕНИЕ В ПРОСВЕЧИВАЮЩУЮ ЭЛЕКТРОННУЮ МИКРОСКОПИЮ "IN SITU"

А. Г. Багмут, И. А. Багмут

ВВЕДЕНИЕ В ПРОСВЕЧИВАЮЩУЮ ЭЛЕКТРОННУЮ МИКРОСКОПИЮ "IN SITU"



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

А. Г. Багмут, И. А. Багмут

**ВВЕДЕНИЕ В ПРОСВЕЧИВАЮЩУЮ
ЭЛЕКТРОННУЮ МИКРОСКОПИЮ «*IN SITU*»**

Учебное пособие
по курсу «Методы электронно-микроскопического анализа материалов»
для студентов специальностей «Прикладная физика и наноматериалы»
и «Материаловедение»,
в том числе для иностранных студентов

Утверждено
редакционно-издательским
советом университета,
протокол № 1 от 19.02.2020 г.

Харьков
2020

УДК 548.4/620.18

Б14

Рецензенты:

С. И. Шевченко, д-р физ.-мат. наук, проф.,
Лауреат государственной премии Украины,
вед. науч. сотр. ФТИНТ НАНУ;
В. М. Береснев, д-р техн. наук, проф.,
Харьковского национального университета
им. В. Н. Каразина

У посібнику теоретичні та практичні методи просвічувальної електронної мікроскопії. Матеріал ілюстровано практичними прикладами, до всіх розділів наведена рекомендована література. Описано результати роботи авторів у галузі мікроскопії тонких плівок і фазових перетворень.

Для аспірантів та студентів фізико-технічних спеціальностей, наукових працівників.

Багмут А. Г.

Б14 Введение в просвечивающую электронную микроскопию «in situ» : учеб. пособ. / А. Г. Багмут, И. А. Багмут.
Харьков : издательство ООО «В деле», 2020. 176 с. На русск. яз.
ISBN 978-617-7305-44-5

В пособии изложены теоретические и практические методы просвечивающей электронной микроскопии. Материал иллюстрирован практическими примерами, во всех разделах приведена необходимая литература. Описаны результаты работ авторов в области микроскопии тонких пленок и фазовых превращений.

Для аспирантов и студентов физико-технических специальностей, научных работников.

Ил. 114. Табл. 12. Библиогр. : 38 наим.

УДК 548.4/620.18

ISBN 978-617-7305-44-5

© А. Г. Багмут,
И. А. Багмут, 2020.

Памяти
Вадима Марковича КОСЕВИЧА
основателя школы электронной
микроскопии в НТУ «ХПИ»

ВВЕДЕНИЕ

Термин *«in situ»* (т.е. на месте) соответствует такому электронно-микроскопическому методу исследования, когда структурные и фазовые изменения в образце инициируются и наблюдаются непосредственно в колонне микроскопа. Это обеспечивает методу одновременно высокую наглядность и информативность, а также необходимое на нанометровом уровне разрешение и универсальность применения. Поэтому просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) занимает достойное место в физических, химических и заводских лабораториях как надежный инструмент, предназначенный для исследования микроструктуры вещества.

В данном учебном пособии рассматриваются как теоретические, так и практические методы исследования, связанные с применением исключительно просвечивающей электронной микроскопии. В основу учебного пособия положен курс лекций, на протяжении многих лет читаемый авторами студентам-физикам Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Он написан как дополнение к лекционному курсу «Электронная микроскопия», составленному для студентов инженерно-физического и Института механической инженерии и транспорта НТУ «ХПИ». Пособие поможет студентам усвоить теоретический материал и даст наглядное представление о возможностях электронно-микроскопического метода исследований, проводимых при непосредственном наблюдении в колонне микроскопа, т. е. методом *«in situ»*.

Учебное пособие состоит из шести разделов. Первый раздел: «Теоретические основы просвечивающей электронной микроскопии»

содержит описание того, как формируются и фокусируются электронные лучи. Дано описание принципа действия и несовершенств магнитных линз, их влияние на предельное разрешение микроскопа. Рассмотрено рассеяние электронов на изолированном атоме, на элементарной ячейке кристалла, а также пояснена зависимость дифракции электронов от структурного фактора.

Второй раздел – «Просвечивающий электронный микроскоп» – знакомит студентов с особенностями конструкции, режимами работы и методикой калибровки просвечивающего электронного микроскопа. Подробно изложена методика определения дифракционной постоянной микроскопа, работающего в режиме электронографа и в режиме микро-дифракции.

В третьем разделе «Контраст электронно-микроскопического изображения» дана классификационная схема видов контраста электронно-микроскопического изображения и подробное рассмотрение каждой ее составляющей. Дано пояснение природы формирования полос толщинных и изгибных контуров как проявление дифракционного контраста изображения совершенных кристаллов. Строчечные изображения плоскостей кристаллической решетки и картины Муара рассматриваются как проявление фазового контраста, обусловленного интерференцией электронных лучей, прошедших через апертурную диафрагму. Дано краткое описание магнитного контраста и лоренцевой микроскопии.

Раздел 4 «Фазоконтрастные изображения дефектов в кристаллах Sb_2S_3 » иллюстрирует возможности метода прямого разрешения решетки при исследовании несовершенств кристаллической структуры: дислокаций, дефектов упаковки и границ зерен. Также описана методика получения и кристаллизации аморфных пленок при электронно-лучевом воздействии на образец в колонне микроскопа (методика «*in situ*»).

Возможности метода «*in situ*» раскрывает раздел 5 «Структурно-фазовые превращения, инициированные воздействиями «*in situ*»». Подробно описан статистический анализ результатов измерений относи-

тельного изменения плотности вещества при фазовых превращениях, инициированных физическими воздействиями на пленку. Приведены данные по изменению плотности и магнитных характеристик никеля при изменении кристаллической структуры пленки.

Раздел 6 «Электронно-микроскопическая кинематография кристаллизации аморфных пленок» посвящен компьютерной визуализации структурно-фазовых превращений, инициированных в пленках воздействием электронного луча. Показано, как на основании покадрового анализа кинофильма, снятого *«in situ»* в колонне микроскопа, можно построить кинетические кривые и определить временные зависимости параметров кристаллизации. Описаны структурно-морфологические характеристики кристаллов, образующихся в аморфных пленках при слоевой, островковой и дендритной полиморфной кристаллизации. Для самоконтроля и более глубокого изучения материала в каждом разделе приведен список вопросов и рекомендованной литературы.

Авторы выражают искреннюю благодарность рецензентам пособия: доктору техн. наук, профессору Бересневу В. М. и доктору физ.-мат. наук, лауреату Государственной премии Украины, Шевченко С. И. за ценные замечания по содержанию пособия, а также инженеру Резнику Н. А. за помощь при проведении электронно-микроскопических исследований.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

1.1. Электронный луч

Электрон – элементарная частица с массой покоя $m_0 = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг и отрицательным зарядом, абсолютная величина которого $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Направленный поток электронов образует электронный луч. Источником электронного луча в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) является катодный узел (электронная пушка (рис. 1.1)), состоящий из катода, анода и фокусирующего электрода (цилиндра Венельта). Между катодом и анодом прикладывается высокое ускоряющее напряжение U .

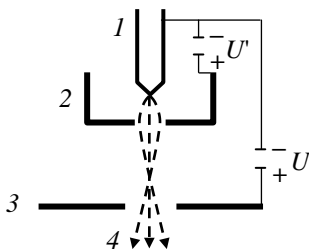


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема катодного узла микроскопа:
1 – катод; 2 – фокусирующий электрод; 3 – анод; 4 – электронный луч;
 U' – напряжение между катодом и фокусирующим электродом;
 U – ускоряющее напряжение между катодом и анодом

Электроны, как и все элементарные частицы, обладают свойствами и частиц, и волн (т.н. «корпускулярно-волновой дуализм»). Длина волны электрона λ определяется формулой де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1.1)$$

где p – импульс электрона, h – постоянная Планка ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Без учета релятивистских эффектов в пространстве, свободном от электромагнитных полей, электрон, прошедший разность потенциалов U , приобретает скорость v и кинетическую энергию $\frac{m_0 v^2}{2} = eU$. При этом импульс электрона $p = m_0 v = \sqrt{2m_0 eU}$ и согласно (1.1):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}}. \quad (1.2)$$

После подстановки в (1.2) численных значений фундаментальных констант получим приближенное выражение для расчета λ :

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot U}} = \sqrt{\frac{1,5}{U}} \text{ нм}, \quad (1.3)$$

где U измеряется в вольтах. Более точное выражение λ , учитывающее релятивистские эффекты, имеет вид:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}\right)}}, \quad (1.4)$$

где c – скорость света в вакууме ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$). Зависимость длины волны электронов λ и релятивистской поправки $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ от ускоряющего напряжения U приведены в табл. 1.1 и на рис. 1.2.

Таблица 1.1 – Зависимость длины волны электронов λ и релятивистской поправки $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ от ускоряющего напряжения U

U , кВ	λ , нм		$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$, %
	Без учета релятивистских эффектов	С учетом релятивистских эффектов	
25	0,00775	0,00767	1,0
50	0,0055	0,0054	1,9
75	0,0045	0,0043	4,7
100	0,0039	0,0037	5,4
125	0,0035	0,0033	6,1

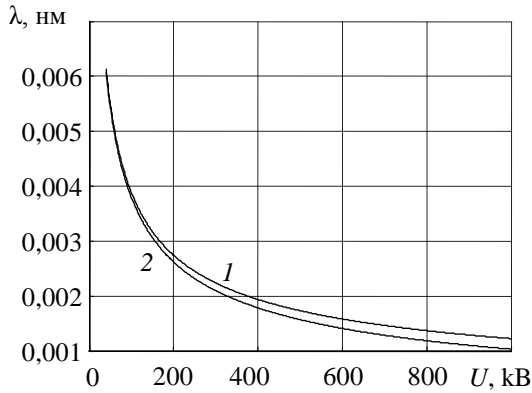


Рисунок 1.2 – Зависимость длины волны электронов λ от ускоряющего напряжения U : 1 – без релятивистской поправки; 2 – с релятивистской поправкой

Анализ данных табл. 1.1 и рис. 1.2 показывает, что с ростом U длина волны электронов монотонно уменьшается. При этом роль релятивистских эффектов, приводящих к уменьшению λ , возрастает.

1.2. Преломление электронных лучей

На границе раздела вакуум – кристалл электронные лучи преломляются, поскольку длина волны электрона зависит от внутреннего потенциала кристалла. Показатель преломления кристалла определяется выражением

$$n = \frac{\lambda_0}{\lambda_V} = \frac{k_V}{k_0}, \quad (1.5)$$

где λ_0 и λ_V есть соответственно длины волн электрона в вакууме и в кристалле со средним внутренним потенциалом V_0 . Длинам волн λ_0 и λ_V соответствуют волновые числа $k_0 = \frac{1}{\lambda_0}$ и $k_V = \frac{1}{\lambda_V}$.

При нерелятивистских скоростях волновая функция ψ электрона, проходящего через кристалл со средним внутренним потенциалом V_0 , удовлетворяет уравнению Шредингера для стационарных состояний:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_0} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + (eU + eV_0) \psi = 0, \quad (1.6)$$

где eU – полная, а eV_0 – потенциальная энергии электрона. Уравнение (1.6) имеет решения в виде плоских волн типа

$$\Psi = A \exp(2\pi i k x). \quad (1.7)$$

После подстановки (1.7) в (1.6) получим, что в области кристалла

$$k_v = \frac{1}{h} \sqrt{2m_0 e(U + V_0)}. \quad (1.8)$$

В области вакуума, где $V_0 = 0$, согласно (1.8)

$$k_0 = \frac{1}{h} \sqrt{2m_0 eU}. \quad (1.9)$$

После подстановки (1.8) и (1.9) в (1.5) получим выражение для показателя преломления n :

$$n = \frac{k_v}{k_0} = \frac{\frac{1}{h} \sqrt{2m_0 e(U + V_0)}}{\frac{1}{h} \sqrt{2m_0 eU}} = \sqrt{1 + \frac{V_0}{U}}. \quad (1.10)$$

Выражение (1.10) позволяет найти значение показателя преломления электронных лучей для кристалла со средним внутренним потенциалом V_0 . Поскольку $V_0 \ll U$, то значение n немного больше единицы. Например, при $U = 50$ кВ и $V_0 = 30$ В согласно (1.10) показатель преломления $n \approx 1,003$.

1.3. Фокусировка электронных лучей

Для фокусировки электронных лучей вещество не используется ввиду близости его показателя преломления к единице и сильного рассеяния электронов. Изменяет траекторию электронов в пучке как электрическое, так и магнитное поле. В современных электронных микро-

скопах фокусировка электронных лучей осуществляется магнитными линзами. Магнитное поле в линзе является неоднородным. Оно обладает цилиндрической симметрией и создается соленоидом, по которому протекает постоянный электрический ток. Для концентрации магнитного поля в малом объеме соленоид помещается в панцирь с полюсными наконечниками из ферромагнитного материала, обладающего высокой магнитной проницаемостью (рис. 1.3). Ось симметрии магнитного поля совпадает с оптической осью линзы. Положение фокуса на оптической оси зависит от силы тока в соленоиде.

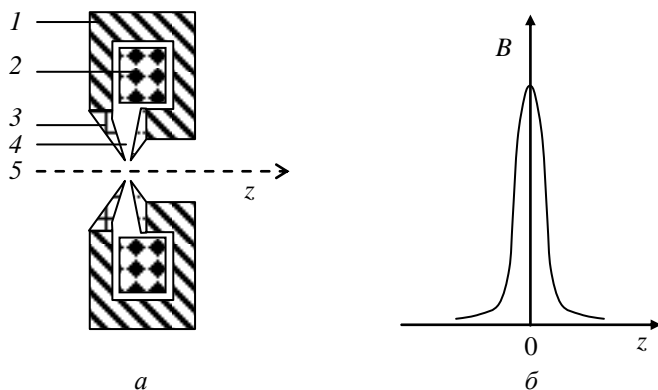


Рисунок 1.3 Схема конструкции магнитной линзы (а) и распределение магнитной индукции B вдоль оптической оси z (б):

1 – железный сердечник; 2 – обмотка соленоида; 3 – полюсные наконечники;
4 – магнитный зазор; 5 – оптическая ось

На движущийся со скоростью v электрон в магнитном поле с индукцией B действует сила Лоренца:

$$F = -e[v \cdot B]. \quad (1.11)$$

Согласно (1.11) сила F не имеет компоненты в направлении v , вследствие чего абсолютная величина скорости электрона не изменяется. Аб-

сolutная величина силы, действующей на электрон, определяется уравнением $F = -evB\sin(\kappa)$, где κ – угол между v и B . В однородном магнитном поле электрон движется по окружности (если $\kappa = 0$) или по спирали постоянного радиуса (если $\kappa \neq 0$). В этом случае фокусировки электронных лучей не происходит.

Эффект фокусировки наблюдается в неоднородном магнитном поле с осевой симметрией. В цилиндрических координатах, задаваемых ортами e_r , e_ϕ и e_z (рис. 1.4, а), сила F , скорость электрона v и индукция магнитного поля B будут записаны как

$$F = F_r e_r + F_\phi e_\phi + F_z e_z; \quad (1.12, \text{ а})$$

$$v = v_r e_r + v_\phi e_\phi + v_z e_z; \quad (1.12, \text{ б})$$

$$B = B_r e_r + B_\phi e_\phi + B_z e_z, \quad (1.12, \text{ в})$$

где F_r , F_ϕ , F_z – компоненты магнитной силы; v_r , v_ϕ , v_z – компоненты скорости и B_r , B_ϕ , B_z – компоненты магнитной индукции вдоль координатных осей e_r , e_ϕ и e_z (т.е. радиальные, тангенциальные и осевые компоненты векторов соответственно). В силу цилиндрической симметрии магнитного поля $B_\phi = 0$ и согласно (1.11) и (1.12, а–1.12, в) компоненты силы, действующей на электрон, будут записаны в виде:

$$F_\phi = -e(v_z B_r - B_z v_r); \quad (1.13, \text{ а})$$

$$F_r = -e v_\phi B_z; \quad (1.13, \text{ б})$$

$$F_z = e v_\phi B_r. \quad (1.13, \text{ в})$$

Рис. 1.4, б поясняет фокусирующее действие неоднородного магнитного поля на пучок электронов в форме полого цилиндра. На входе в канал магнитной линзы под воздействием тангенциальной F_ϕ (1.13, а) и радиальной F_r (1.13, б) компонент магнитной силы электроны начинают вращаться вокруг оптической оси. Под воздействием осевой составляющей F_z (1.13, в) на выходе из канала электроны собираются в точке, лежащей на оптической оси.

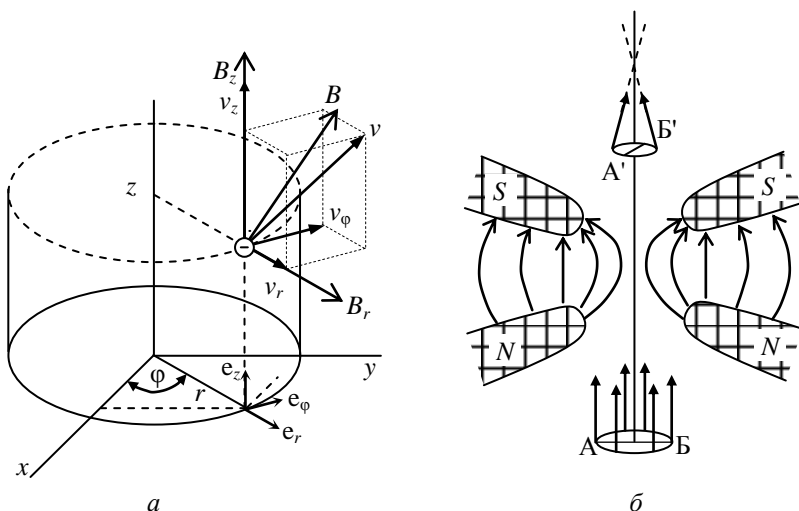


Рисунок 1.4 – Действие магнитной линзы на движение электронов:
 а) Компоненты скорости электрона \mathbf{v} и магнитного поля \mathbf{B} в цилиндрической системе координат, задаваемой ортами \mathbf{e}_r , \mathbf{e}_ϕ и \mathbf{e}_z . б) Фокусировка цилиндрического пучка электронов магнитным полем, создаваемым полюсными наконечниками $N-S$. Поворот линии $A-B$ для пучка, входящего в канал линзы в положение $A'-B'$ для выходящего из канала пучка отображает вращение электронов вокруг оптической оси

Вращение электронов вокруг оптической оси приводит к повороту изображения объекта на некоторый угол χ , зависящий от силы тока в катушке линзы. Приближенно оценить χ можно по формуле

$$\chi = \frac{0,15}{\sqrt{eU}} \int_z B_z dz, \quad (1.14)$$

где Z есть длина пути электрона через линзу. Например, электроны с энергией $eU = 100$ кэВ, пройдя расстояние $Z = 0,5$ см в поле $B_z = 10$ кГс, будут повернуты на угол $\chi \approx 2,5$ рад. Рис. 1.5 иллюстрирует разницу между поворотом изображения кристалла $\alpha\text{-MoO}_3$ относительно ди-

фракционной картины при силе тока промежуточной линзы 123 мА (рис. 1.5, *а*) и 140 мА (рис. 1.5, *б*).

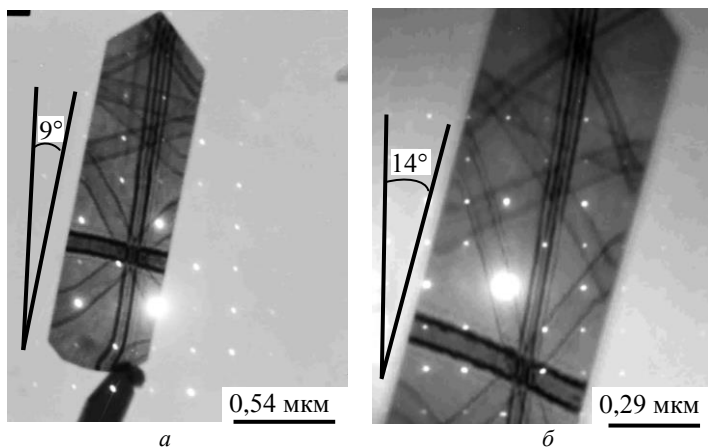


Рисунок 1.5 – Двойные экспозиции дифракции от выделенной области (значение тока промежуточной линзы $I_{\text{пром}} = 100$ мА) и светлопольных изображений кристалла MoO_3 , полученных при $I_{\text{пром}} = 123$ мА (*а*) и $I_{\text{пром}} = 140$ мА (*б*)

1.4. Несовершенства (абберации) магнитных линз

Магнитные линзы обладают абберациями, которые ухудшают качество электронно-микроскопического изображения. Главным дефектом объективной линзы микроскопа является сферическая абберация. Она проявляется в том, что лучи, идущие вблизи оптической оси линзы (параксиальные лучи) фокусируются дальше тех лучей, которые идут вдали от оптической оси (не параксиальных лучей). Параксиальные электроны собираются в фокусе на расстоянии f от центра линзы в плоскости гауссова изображения (рис. 1.6, *а*). Не параксиальные электроны собираются на расстоянии f_1 от центра линзы. Эти электроны, идущие

под углом α к оптической оси, очерчивают в плоскости изображения диск рассеяния радиусом r_s

$$r_s = C_s \alpha^3, \quad (1.15)$$

где C_s – коэффициент сферической aberrации линзы ($C_s \sim 1\text{--}3$ мм). Это приводит к тому, что точке в плоскости предмета будет соответствовать кружок в плоскости изображения. Поэтому изображение объекта становится не резким. Сферическая aberrация может быть уменьшена за счет использования сильной магнитной линзы с малым фокусным расстоянием f и апертурной диафрагмой, ограничивающей число непараксиальных электронов.

Хроматическая aberrация обусловлена тем, что формирующие изображение электроны имеют разную энергию E . Разброс энергий ΔE связан с нестабильностью ускоряющего напряжения U , неупругим рассеянием электронов в образце, различием скоростей электронов, вылетающих из катода, и др. Медленные электроны преломляются линзой сильнее, чем быстрые (рис. 1.6, б). За счет хроматической aberrации точке в плоскости предмета будет соответствовать в плоскости изображения кружок рассеяния радиусом r_c

$$r_c = C_c \alpha \frac{\Delta E}{E}, \quad (1.16)$$

где C_c – коэффициент хроматической aberrации линзы ($C_c \approx 2,2$ мм). Уменьшению хроматической aberrации способствует повышение и стабилизация ускоряющего напряжения, а так же, как и в случае сферической aberrации, использование сильной магнитной линзы с малым фокусным расстоянием f и апертурной диафрагмой, ограничивающей число непараксиальных электронов.

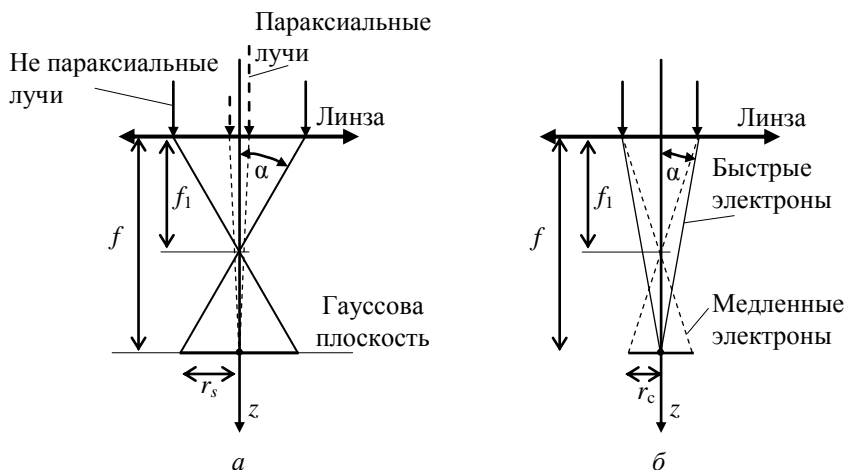


Рисунок 1.6 – Схема хода лучей при сферической (а) и хроматической (б) аберрации

Астигматизм возникает при нарушении осевой симметрии магнитного поля объективной линзы. Причиной служит неточность механической обработки и структурная неоднородность (наличие включений) материала, из которого изготавливаются полюсные наконечники. Параксиальные пучки, идущие в перпендикулярных плоскостях и пересекающиеся по оптической оси, фокусируются на разных расстояниях от линзы. Это приводит к тому, что точка объекта в плоскости изображения преобразуется в эллипс, что вызывает размытие изображения. Астигматизм устраняется корректирующими катушками (стигматорами), магнитное поле которых перпендикулярно оптической оси и магнитному полю объективной линзы.

1.5. Предельное разрешение ПЭМ

Предельное разрешение электронного микроскопа – это наименьшее линейное расстояние δ между двумя точками объекта, начиная с которого их еще можно увидеть раздельно на электронно-микроскопическом изображении (рис. 1.7, а).

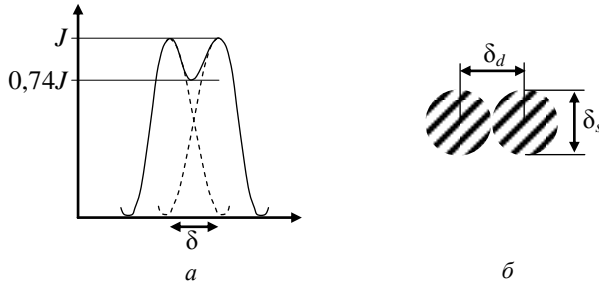


Рисунок 1.7 – Раздельное изображение двух точек по критерию Рэлея (а) и условие, обеспечивающее оптимальное разрешение, когда дифракционный предел разрешения δ_d равен абберационному пределу разрешения δ_s (б)

Величина, обратная δ , есть разрешающая способность электронного микроскопа. Высокая разрешающая способность соответствует малому предельному разрешению. Согласно критерию Рэлея изображение двух близлежащих точек можно видеть раздельно, если центр дифракционного пятна каждого из изображений пересекается с краем первого темного кольца другого. В этом случае наименьшая интенсивность излучения J между изображениями разрешаемых самосветящихся точек объекта составит 74 % от интенсивности излучения каждой точки (рис. 1.7, а).

Предельное разрешение определяется как дифракционным пределом разрешения δ_d , так и абберационным пределом разрешения δ_s . В соответствии с критерием Рэлея дифракционный предел разрешения

$\delta_d = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha}$, где α – апертура линзы (рис. 1.6), n – показатель преломления среды, в которую помещен объект. Поскольку в вакууме $n = 1$ и $\sin \alpha \approx \alpha$ при малых α , получаем:

$$\delta_d = \frac{0,61\lambda}{\alpha}. \quad (1.17)$$

Наличие абберационного предела разрешения δ_s обусловлено явлением сферической aberrации. Влияние хроматической aberrации при высокой стабильности ускоряющего напряжения значительно меньше, чем сферической aberrации. Согласно (1.15) диаметр кружка рассеяния $\delta_s = 2C_s\alpha^3$. Следовательно, с увеличением апертурного угла дифракционный предел разрешения уменьшается $\sim \alpha^{-1}$, а абберационный предел разрешения увеличивается $\sim \alpha^3$. Таким образом, предельное разрешение электронного микроскопа лимитируется максимальным значением из двух величин δ_d и δ_s . Полагается, что оптимальное разрешение будет при $\delta_d = \delta_s$ (рис. 1.7, б). С учетом (1.16) и (1.17) оптимальная величина апертуры объективной линзы

$$\alpha_{\text{opt}} = \sqrt[4]{\frac{0,61\lambda}{2C_s}}. \quad (1.18)$$

После подстановки выражения (1.18) в (1.17) получим, что предельное разрешение электронного микроскопа равно

$$\delta = \sqrt[4]{1,22C_s\lambda^3} \approx \sqrt[4]{C_s\lambda^3}. \quad (1.19)$$

Численные значения величины оптимальной апертуры α_{opt} и предельного разрешения δ при разных значениях ускоряющего напряжения U и коэффициент сферической aberrации линзы C_s приведены в табл. 1.2. Анализ данных, приведенных в этой таблице, показывает, что с увеличением ускоряющего напряжения электронной пушки U величины оптимальной апертуры α_{opt} и предельного разрешения δ монотонно уменьшаются. При уменьшении коэффициент сферической aberrации линзы C_s возрастает α_{opt} и уменьшается δ .

Таблица 1.2 – Зависимость величины оптимальной апертуры α_{opt} и предельного разрешения δ при разных значениях ускоряющего напряжения U и коэффициент сферической аберрации линзы C_s

U , кВ	λ , нм	$C_s = 3,3$ мм		$C_s = 1,5$ мм	
		α_{opt} , рад	δ , нм	α_{opt} , рад	δ , нм
25	0,00767	0,0051	1,10	0,0063	0,91
50	0,0054	0,0047	0,85	0,0057	0,70
75	0,0043	0,0045	0,72	0,0055	0,59
100	0,0037	0,0043	0,64	0,0052	0,53
125	0,0033	0,0042	0,59	0,0051	0,48

Существуют два способа экспериментального определения предельного разрешения электронного микроскопа.

1. Определение δ по точкам (определение разрешения по точечным деталям объекта). Используют тонкие аморфные пленки с контрастными кластерами металла. На электронно-микроскопическом изображении объекта измеряют минимальное расстояние между двумя соседними микрочастицами («точками»), которые видны раздельно согласно критерию Рэлея (рис. 1.7, *а*). На рис. 1.8, *а* приведен снимок конденсированной островковой пленки сплава платина – иридий. Точки, соответствующие наилучшему разрешению, отмечены линиями.

2. Определение δ по решетке (определение разрешения по линиям, которые отображают кристаллическую решетку объекта). Используют тонкие кристаллы металла в такой ориентации, когда на электронно-микроскопическом изображении «разрешены» плоскости с минимальным межплоскостным расстоянием. На рис. 1.8, *б* приведен снимок конденсированной монокристаллической пленки золота с изображением плоскостей (200), для которых межплоскостное расстояние $d_{200} = 0,204$ нм.

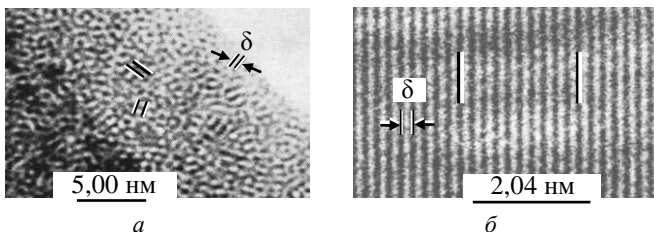


Рисунок 1.8 – Определение предельного разрешения электронного микроскопа по точкам (а) и по решетке (б)

1.6. Глубина резкости ПЭМ

Глубина резкости микроскопа – это интервал Δh перемещений объекта в направлении, перпендикулярном его плоскости, когда детали объекта видны достаточно резко. Любой образец имеет конечную толщину. Если точка A объекта лежит в плоскости, которая на Δh выше (или ниже) сопряженной плоскости (рис. 1.9), то в плоскости изображения она становится кружком рассеяния радиусом x' . Точка A_0 , лежащая в сопряженной плоскости, в плоскости изображения отображается точкой A_0' . На рис. 1.9 линзы, формирующие изображение в ПЭМ, схематично заменены одной «эквивалентной линзой». Луч, выходящий из точки A , фокусируется выше, чем луч, выходящий из точки A_0 . Кружку рассеяния радиусом x' в сопряженной плоскости соответствует кружок радиусом $x = \Delta h \cdot \operatorname{tg} \alpha$. Полагая, что максимальный угол $\alpha = \alpha_a$ (апертурный угол), а $x = \delta$ (разрешение микроскопа), то

$$\Delta h = \frac{\delta}{\alpha_a}. \quad (1.20)$$

Например, если $\alpha_a = 2 \cdot 10^{-3}$ рад, а $\delta = 2$ нм, то согласно (1.20) глубина резкости $\Delta h = 1000$ нм, что значительно превышает типичную толщину образцов, исследуемых методами ПЭМ ($h \leq 200$ нм).

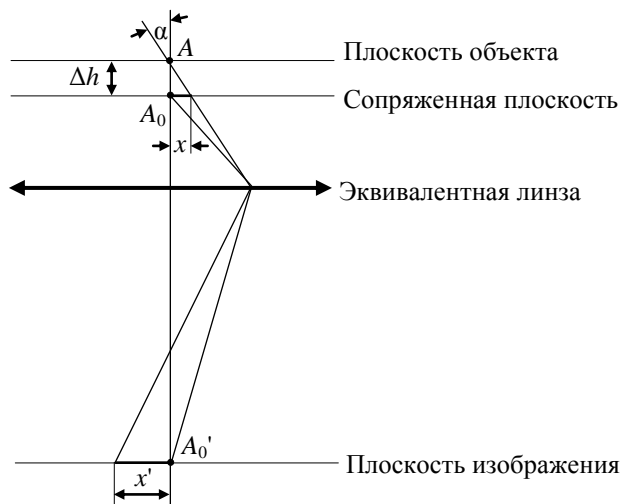


Рисунок 1.9 – Схема хода лучей, иллюстрирующая глубину резкости ПЭМ

1.7. Рассеяние электронов

Электронный луч в результате взаимодействия с веществом объекта исследования содержит информацию об объекте. При высоких ускоряющих напряжениях электронные лучи имеют длину волны, значительно меньшую межатомных расстояний в объекте (рис. 1.2). На объектах, исследуемых методами ПЭМ (тонкие пленки и фольги), они преимущественно рассеиваются и дифрагируют.

1.7.1. Упругое рассеяние электронов на изолированном атоме

Поток электронов, движущийся к атому вдоль оси x , может быть описан плоской волной типа (1.7). Рассеянный атомом поток электронов описывается сферической волной, которая в точке, задаваемой радиус-вектором r , представима как $r^{-1}f(\theta)\exp(2\pi ikr)$. Амплитуда атомного рассеяния $f(\theta)$ задает число электронов, рассеянных за единицу времени

внутри данного телесного угла. Она определяется таким решением уравнения Шредингера (1.6), которое на больших расстояниях r от рассеивающего атома характеризует падающую и рассеянную волну, т.е.

$$\Psi \sim A \exp(2\pi i k x) + r^{-1} f(\theta) \exp(2\pi i k r). \quad (1.21)$$

Поскольку $V_0 \ll U$, то используется первое борновское приближение и амплитуда атомного рассеяния рассчитывается по уравнению

$$f(\theta) = \frac{m_0 e_2}{2h^2} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 (Z - f_R), \quad (1.22)$$

где Z – атомный номер и f_R – фактор атомного рассеяния для рентгеновских лучей. Экранирование ядра электронами оболочки атома уменьшает эффективный заряд ядра: вместо Z в выражении (1.22) фигурирует множитель $(Z - f_R)$. Первое слагаемое в этом множителе обусловлено рассеянием на ядре, второе – рассеянием на электронном облаке. Так как $f(\theta)$ пропорционально Z и $(\sin \theta)^{-2}$, то амплитуда рассеяния уменьшается с увеличением угла θ и увеличивается с ростом атомного номера элемента (рис. 1.10), причем рассеяние на ядре значительно сильнее, чем на электронной оболочке атома.

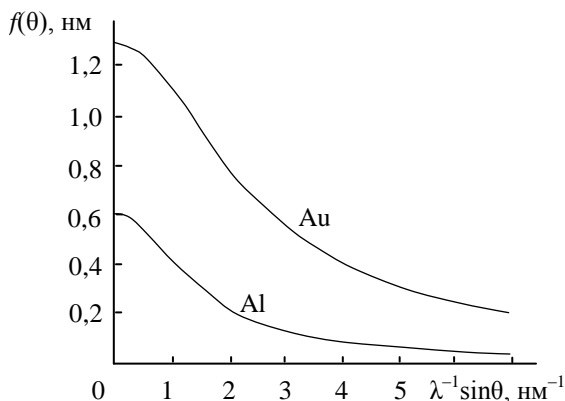


Рисунок 1.10 – Зависимость амплитуды рассеяния электронов на изолированном атоме $f(\theta)$ от $\lambda^{-1} \sin \theta$ для алюминия ($Z = 12$) и золота ($Z = 79$)

1.7.2. Рассеяние электронов на элементарной ячейке кристалла

На рис. 1.11 представлены атомы с координатами 000 и \mathbf{r}_j элементарной ячейки кристалла. Падающая на ячейку волна характеризуется волновым вектором \mathbf{k} , а рассеянная – волновым вектором \mathbf{k}' . Между волнами, рассеянными атомами с координатами 000 и \mathbf{r}_j имеется разность хода $a - b = \lambda(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{r}_j$, вследствие чего возникает разность фаз $\Delta\phi = -2\pi(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}_j$. В этом случае амплитуда рассеяния электронов на элементарной ячейке кристалла, когда $r \gg r_j$, определяется формулой

$$\Phi = r^{-1} \exp(2\pi i k r) \sum_j f_j(\theta) \exp[-2\pi i (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{r}_j], \quad (1.23)$$

где $f_j(\theta)$ – амплитуда атомного рассеяния на атоме с номером j , а суммирование производится по всем атомам элементарной ячейки кристалла.

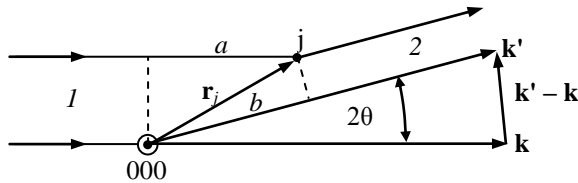


Рисунок 1.11 – Рассеяния электронов на элементарной ячейке с атомом, расположенным в точке \mathbf{r}_j : 1 – падающая волна; 2 – рассеянная волна

Представим выражение (1.23) в виде двух сомножителей

$$\Phi = r^{-1} \exp(2\pi i k r) \cdot F(\theta), \quad (1.24)$$

где первый сомножитель – фактор распространения, а второй – структурный фактор элементарной ячейки

$$F(\theta) = \sum_j f_j(\theta) \exp[-2\pi i (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{r}_j]. \quad (1.25)$$

Структурный фактор $F(\theta)$ играет ключевую роль в рассеянии электронов на совокупности элементарных ячеек. В общем случае это комплексная величина, характеризующая зависимость амплитуды рассеяния от числа и расположения атомов в элементарной ячейке кристалла. Фактор распространения $r^{-1} \exp(2\pi i k r)$ в расчетах, как правило, опускается.

1.7.3. Сфера Эвальда и дифракционная ошибка

При рассеянии электронов на кристаллических плоскостях с индексами Миллера (hkl) интенсивный дифрагированный луч образуется в том случае, когда $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ (1.25) равно дифракционному вектору \mathbf{g}_{hkl} (вектору обратной решетки):

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*. \quad (1.26)$$

Базисные векторы обратной решетки \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* определяются базисными векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} и объемом Ω элементарной ячейки прямой кристаллической решетки согласно соотношениям:

$$\mathbf{a}^* = [\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}]\Omega^{-1}, \quad \mathbf{b}^* = [\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}]\Omega^{-1}, \quad \mathbf{c}^* = [\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}]\Omega^{-1}; \quad (1.27)$$

$$\Omega = (\mathbf{a}[\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}]) = (\mathbf{b}[\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}]) = (\mathbf{c}[\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}]). \quad (1.28)$$

Дифракционный вектор \mathbf{g}_{hkl} перпендикулярен плоскостям (hkl), а его модуль $g_{hkl} = (d_{hkl})^{-1}$, где d_{hkl} есть соответствующее межплоскостное расстояние в кристалле.

Для определения условий отражения строится так называемая сфера отражения (сфера Эвальда). Из центра O , совпадающего с одним из узлов обратной решетки (рис. 1.12), проводится вектор $-\mathbf{k}$. Из точки S , совпадающей с концом вектора \mathbf{k} , строится сфера радиусом $k = \lambda^{-1}$. Это и есть сфера Эвальда. Каждая точка на сфере Эвальда является концом вектора \mathbf{k}' возможной рассеянной волны. Если вектор $\mathbf{OH} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ совпадает с вектором обратной решетки \mathbf{g} , то будет иметь место сильное брэгговское отражение.

Значения длин волн λ электронов для ряда ускоряющих напряжений U приведены в табл. 1.1. Величины, обратные λ , являются радиусами k сфер отражения (табл. 1.3). Согласно данным этой таблицы, величина k с ростом ускоряющего напряжения U увеличивается.

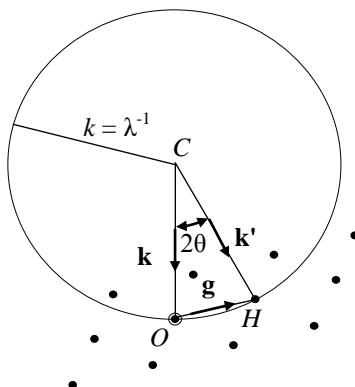


Рисунок 1.12 - Сфера Эвальда и узлы обратной решетки кристалла

Таблица 1.3 – Зависимость радиуса сферы Эвальда k от ускоряющего напряжения U

U , кВ	25	50	75	100	125
$k = \lambda^{-1}$ (нм $^{-1}$)	130,38	185,19	232,56	270,27	303,03

В соответствии с рис. 1.11 модуль дифракционного вектора $g_{hkl} = 2k \sin \theta$. Поскольку $g_{hkl} = d_{hkl}^{-1}$ и $k = \lambda^{-1}$, то для сильного отражения получаем закон Брэгга:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda. \quad (1.29)$$

Брэгговские углы малы и составляют сотые доли радиана.

Отклонение кристалла на угол $\Delta \theta$ от брэгговского положения в обратной решетке характеризуется вектором дифракционной ошибки \mathbf{s} (рис. 1.13), так что $\mathbf{g} + \mathbf{s} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Для сильного отражения, когда выполняется закон Брэгга (1.19), узел обратной решетки находится на сфере Эвальда и дифракционная ошибка $s = 0$ (рис. 1.13, а). Если узел обратной решетки находится вне сферы Эвальда (рис. 1.13, б), то $s < 0$, если внутри сферы Эвальда (рис. 1.13, в), то $s > 0$.

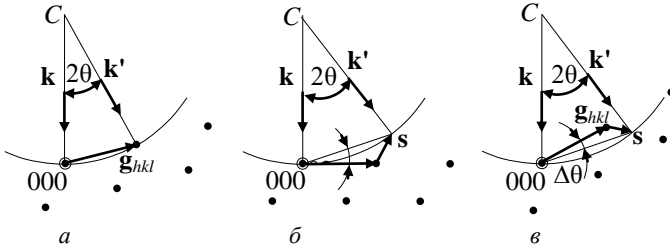


Рисунок 1.13 – К определению дифракционной ошибки s :
 $a - s = 0$; $б - s < 0$; $в - s > 0$

1.7.4. Влияние структурного фактора на дифракцию электронов

Если $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{g}$, то выражение (1.25) для структурного фактора можно переписать в координатах обратной решетки

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\theta) \exp[-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)]; \quad (1.30)$$

где u_j, v_j, w_j – дробные координаты атома с номером j , а $f_j(\theta)$ – амплитуда рассеяния j -го атома на угол θ . Для кристаллов с центром симметрии синусоидальные члены в (1.30) сокращаются, а амплитуду рассеяния $f(\theta)$ вынести за знак суммирования:

$$F_{hkl} = f(\theta) \sum_j \cos 2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j). \quad (1.31)$$

Для некоторых узлов обратной решетки $F_{hkl} = 0$ и, следовательно, брэгговское отражение не происходит. Например, в ячейке ГЦК (Al, Au) дробные координаты узлов решетки $[[u_j, v_j, w_j]]$ принимают значения $[[000]]$, $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$, $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$, а индекс j меняется от 1 до 4. Выполнив в (1.31) соответствующие подстановки, получим:

$$F_{hkl} = f(\theta)[1 + \cos \pi(h + k) + \cos \pi(k + l) + \cos \pi(h + l)]. \quad (1.32)$$

Анализ выражения (1.32) показывает, что если индексы h, k, l имеют разную четность, то $F_{hkl} = 0$ и, следовательно, брэгговское отражение отсутствует. Брэгговские отражения присутствуют, если индексы h, k, l

имеют одинаковую четность (либо все четные, либо все нечетные). В этом случае $F_{hkl} = 4f(\theta)$.

Для кристаллов Al и Au в табл. 1.4 приведены значения межплоскостных расстояний d_{hkl} и табулированные значения $f(\theta)$ в зависимости от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, а также вычисленные по (1.32) структурные факторы F_{hkl} . Ана-

лиз данных, приведенных в таблице, показывает, что с увеличением атомного номера Z элемента и с уменьшением суммы квадратов индексов Миллера $h^2 + k^2 + l^2$ величина F_{hkl} возрастает.

На кольцевой электронограмме от поликристаллического образца будут присутствовать лишь те линии, для которых $F_{hkl} \neq 0$. Например, для кристалла со структурой ГЦК присутствуют отражения от кристаллических плоскостей с индексами Миллера одинаковой четности: 111; 200; 220; 311; 222; 400; 331; 420 и т.п. (рис. 1.14а). Для кристалла со структурой ОЦК присутствуют отражения от кристаллических плоскостей, для которых сумма индексов четная: 110; 200; 211; 220; 310; 222; 321; 400; и т.п. (рис. 1.14, б).

Таблица 1.4 – Величины атомных амплитуд рассеяния $f(\theta)$ и структурных факторов F_{hkl} при разных значениях индексов Миллера отражающих плоскостей для алюминия и золота

hkl	Al ($Z = 13$)				Au ($Z = 79$)			
	d_{hkl} (Å)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (Å ⁻¹)	$f(\theta)$ (Å)	F_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (Å ⁻¹)	$f(\theta)$ (Å)	F_{hkl} (Å)
111	2,338	0,21	2,30	9,20	2,355	0,21	7,92	31,68
200	2,024	0,25	1,73	6,92	2,039	0,26	6,60	26,40
220	1,431	0,35	1,11	4,44	1,442	0,35	4,78	19,12
311	1,221	0,41	0,93	3,72	1,230	0,41	4,14	16,56

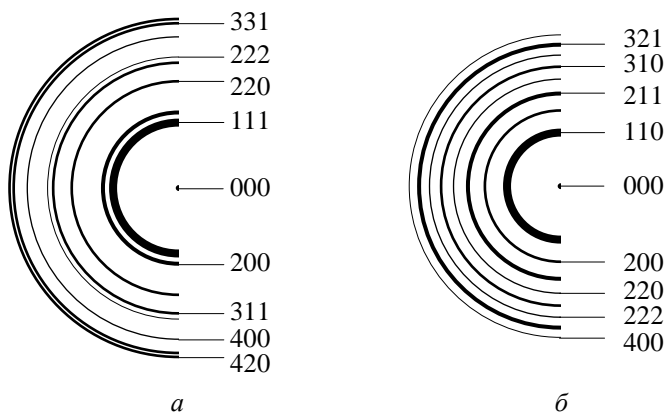


Рисунок 1.14 – Схемы электронограмм от поликристаллов со структурой ГЦК (а) и ОЦК (б). Ширины полуколец условно отображают интенсивность электронной дифракции

На картинах электронной дифракции на тонких (толщиной ≤ 4 нм) монокристаллических пленках в ряде случаев присутствуют отражения, запрещенные структурным фактором. На рис. 1.15 приведена электронограмма от тонкой пленки монокристаллического золота (~ 4 нм) в ориентации (001), где видны отражения разной четности (110, 310 и др.), запрещенные структурным фактором F_{hkl} для кристаллов с решеткой ГЦК.

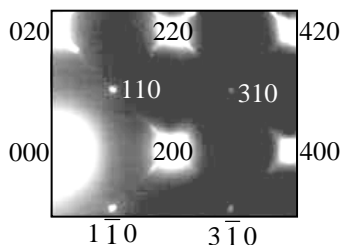


Рисунок 1.15 – Дифракция электронов на тонком кристалле золота (~ 4 нм) в ориентации (001)

Элементарная ячейка ГЦК кристалла Au в направлении [001] содержит два монослоя. Поэтому, если число монослоев по [001] является четным, то в этом направлении кристалл содержит целое число элементарных ячеек, а если нечетным – то число элементарных ячеек является полуцелым. Имеется один «лишний» монослой атомов золота, который расположен на поверхности кристалла. Дробные координаты этих атомов $[[u_j \ v_j \ w_j]]$ принимают значения $[[000]]$ и $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$, а индекс j меняется от 1 до 2. В этом случае структурный фактор F_{hk0} определяется выражением:

$$F_{hk0} = f(\theta) \sum_j \cos 2\pi i(hu_j + kv_j) = f(\theta) [1 + \cos \pi(h+k)]. \quad (1.33)$$

Анализ структурного фактора показывает, что если сумма индексов $h + k$ является нечетной, то $F_{hk0} = 0$ и, следовательно, соответствующее отражение отсутствует. Если сумма индексов $h + k$ является четной, то $F_{hk0} = 2f(\theta)$ и, следовательно, отражения $1\bar{1}0$, 110 , $3\bar{1}0$ и 310 «разрешены». С ростом толщины пленки интенсивность подобных отражений резко уменьшается.

1.7.5. Амплитуда волны, дифрагированной на совершенном кристалле

В том случае, когда интенсивность дифрагированного электронного луча значительно меньше интенсивности падающего, для расчета амплитуды рассеянной волны используется кинематическое приближение:

а) толщина кристалла меньше длины свободного пробега электронов (не более одного акта рассеяния на пути электрона через кристалл);

б) не точное брэгговское положение кристалла (дифракционная ошибка $s \neq 0$);

в) нет взаимодействия между первичной и дифрагированной волнами.

Амплитуда волны Φ_g , дифрагированной на плоскостях кристалла, почти нормальна вектору \mathbf{g} , вычисляется для пучка, прошедшего через колонку внутри кристалла (рис. 1.16.). Кристалл разбивается на тонкие колонки, перпендикулярные его поверхности. Поскольку электроны рассеиваются на малые телесные углы, то в пределах каждой колонки дифракция происходит независимо. Предполагается, что величина дифракционной ошибки s мала только для одного узла обратной решетки и поэтому есть лишь один дифрагированный электронный луч (так называемое двулучевое приближение).

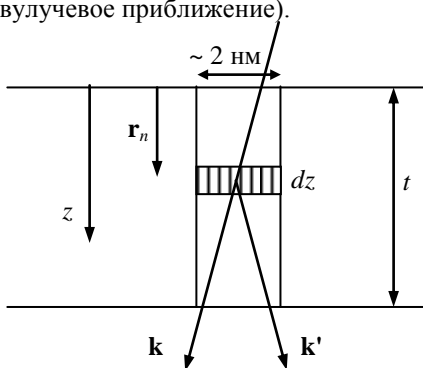


Рисунок 1.16 – Разбиение кристалла на колонки, перпендикулярные плоскости фольги

Пусть вектор \mathbf{r}_n задает положение в кристалле элементарной ячейки под номером n . Если дифрагированная волна распространяется в направлении, слабо отличающемся от брэгговского, то $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{g} + \mathbf{s}$.

$$\Delta\Phi_g = F_n(\theta)\exp[-2\pi i(\mathbf{g} + \mathbf{s})\mathbf{r}_n], \quad (1.34)$$

где $F_n(\theta)$ – структурный фактор ячейки под номером n . Ввиду малости углов рассеяния можно приближенно считать, что векторы \mathbf{g} и \mathbf{r}_n перпендикулярны и $(\mathbf{g}\mathbf{r}_n) = 0$. Векторы \mathbf{s} и \mathbf{r}_n параллельны оси z и $(\mathbf{s}\mathbf{r}_n) = sz_n$, где z_n – проекция \mathbf{r}_n на ось z . В этом случае формула (1.34) записывается как

$$\Delta\Phi_g = F_n(\theta)\exp(-2\pi i s z_n). \quad (1.35)$$

Амплитуда Φ_g находится суммированием по n вдоль колонки кристалла. После замены суммирования интегрированием по z выражение для полной амплитуды дифрагированной волны имеет вид:

$$\Phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_0^t \exp(-2\pi i s z) dz, \quad (1.36)$$

где t – толщина кристалла, а ξ_g – экстинкционная длина. Она равна удвоенной толщине кристаллической прослойки, вносящей вклад в формирование дифрагированного пучка. На расстоянии, равном ξ_g , электронный пучок полностью дифрагирует.

Для расчета ξ_g в кинематическом приближении используется соотношение

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_{hkl}}, \quad (1.37)$$

где V_c – объем элементарной ячейки кристалла. Для Al и Au в табл. 1.5 приведены значения V_c , а также вычисленные по (1.37) значения ξ_g . Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что с увеличением атомного номера Z элемента и с уменьшением суммы квадратов индексов $h^2 + k^2 + l^2$ величина экстинкционной длины ξ_g уменьшается.

Таблица 1.5 – Величины объемов элементарных ячеек кристалла V_c и экстинкционных длин ξ_g при разных значениях индексов Миллера отражающих плоскостей для алюминия и золота

hkl	Al ($Z = 13$)		Au ($Z = 79$)	
	$V_c (\text{\AA})^3$	$\xi_g (\text{\AA})$	$V_c (\text{\AA})^3$	$\xi_g (\text{\AA})$
111	66,40	613	67,85	182
200		815		218
220		1270		301
311		1515		348

После интегрирования по координате z (1.36) для полной амплитуды дифрагированной волны получаем:

$$\Phi_g = \frac{i\pi \sin(\pi ts)}{\xi_g \pi s} \exp(-i\pi st). \quad (1.38)$$

Квадрат модуля $\Phi_g \Phi_g^*$ есть интенсивность дифрагированной волны J_g . В соответствии с (1.38)

$$J_g = \frac{\pi^2 \sin^2(\pi ts)}{\xi_g^2 (\pi s)^2}. \quad (1.39)$$

Контрольные вопросы

1. Как формируется электронный луч в просвечивающем электронном микроскопе?
2. Поясните зависимость длины волны электрона λ от ускоряющего напряжения U .
3. Как зависит значение показателя преломления n электронных лучей для кристалла со средним внутренним потенциалом V_0 от ускоряющего напряжения U ?
4. Чем в современных электронных микроскопах осуществляется фокусировка электронных лучей?
5. В чем проявляется действие сферической аберрации объективной линзы микроскопа?
6. Чем определяется предельное разрешение просвечивающего электронного микроскопа?
7. Какую роль играет структурный фактор $F(\theta)$ в рассеянии электронов на совокупности элементарных ячеек кристалла?
8. В каком случае для расчета амплитуды рассеянной волны используется кинематическое приближение?
9. Что такое экстинкционная длина ξ_g ?

Литература

1. Хирш П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. – Москва : Мир, 1968. – 474 с.
2. Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии / Р. Хейденрайх. – Москва : Мир, 1966. – 471 с.
3. Утевский Л. М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л. М. Утевский. – Москва : Металлургия, 1973. – 583 с.
4. Томас Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов / Г. Томас, М. Дж. Гориндж. – Москва : Наука, 1983. – С. 317.
5. Пилянкевич А. Н. Просвечивающая электронная микроскопия / А. Н. Пилянкевич. – Киев : Наукова думка, 1975. – 219 с.
6. Куницький Ю. А. Електронна мікроскопія / Ю.А. Куницький, Я. І. Купіна. – Киев : Либідь, 1998. – 392 с.
7. Синдо Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – Москва : Техносфера, 2006. – 249 с.
8. Фульц Б. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов / Б. Фульц, М. Хау. – Москва : Техносфера, 2011. – 903 с.

2. ПРОСВЕЧИВАЮЩИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП

2.1. Основные составляющие ПЭМ

Схема основных составляющих колонны пятилинзового просвечивающего электронного микроскопа приведена на рис. 2.1.

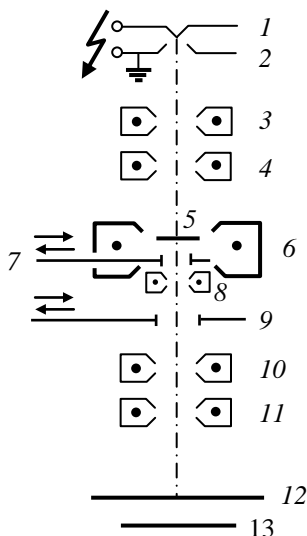


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема колонны пятилинзового электронного микроскопа: 1 – катод; 2 – анод; 3 – короткофокусная конденсорная линза; 4 – длиннофокусная конденсорная линза; 5 – образец; 6 – объективная линза; 7 – апертурная диафрагма; 8 – стигматор объективной линзы; 9 – диафрагма микродифракции (селекторная); 10 – промежуточная линза; 11 – проекционная линза; 12 – экран; 13 – фотопластинка

В верхней части колонны расположена осветительная система. В нее входят: катод, эмитирующий электроны за счет термоэлектронной эмиссии, и анод. Между катодом и анодом прикладывается высокое

напряжение, ускоряющее электроны. Анод, контактирующий с корпусом колонны, для безопасности работы заземлен. В осветительную систему входят также две конденсорные линзы – короткофокусная и длиннофокусная. Конденсорные линзы фокусируют пучок электронов и направляют его на образец, подлежащий исследованию. При съемке электронограмм конденсорные линзы фокусируют пучок в точку на экране.

Наиболее ответственная деталь электронного микроскопа – объективная линза. Качеством ее работы определяется разрешение микроскопа. Объективная линза дает примерно 200-кратное увеличение. Образец располагают вблизи переднего фокуса объективной линзы. В заднюю фокальную плоскость объективной линзы вводят подвижную апертурную диафрагму, которая ограничивает количество пучков, формирующих микроскопическое изображение. Для коррекции аберраций объективной линзы используют стигматор. В плоскость промежуточного изображения объективной линзы вводят диафрагму микродифракции (селекторную диафрагму). Ею ограничивается участок объекта, от которого получается дифракционная картина в режиме микродифракции.

В нижней части колонны находится проекционный блок, состоящий из двух линз – промежуточной и проекционной. Проекционная линза работает в постоянном режиме – при неизменной величине тока, протекающего по ее обмотке. Ток промежуточной линзы может изменяться – его величиной задается увеличение на экране. Проекционный блок создает увеличение от 25 до 2000, что с учетом увеличения объективной линзы дает увеличение на экране от 5 до 400 тыс. Под экраном расположен магазин с фотопластинками.

2.2. Режимы работы микроскопа

Просвечивающий электронный микроскоп является многофункциональным прибором, на котором могут быть реализованы следующие виды работ.

- Микроскопическая съемка в прямом пучке (светлое поле).
- Микроскопическая съемка в дифрагировавших пучках (темные поля).

- Съемка электронограмм при освещении образца электронным пучком большой площади (обычная дифракция).

- Съемка электронограмм от малого избранного участка образца, изображение которого наблюдается на экране (микродифракция).

Микроскоп может быть снабжен гониометром, с помощью которого можно наклонять образец относительно электронного пучка, и приставкой для нагревания образца непосредственно в колонне микроскопа.

В режиме электронографа (рис. 2.2) включается только осветительная система – источник электронов и конденсорные линзы (либо обе, либо только вторая). Остальные линзы выключены.

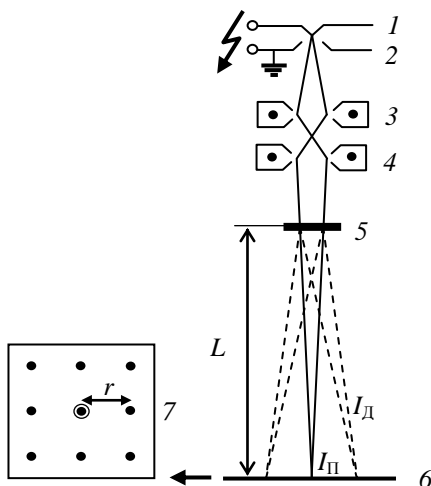


Рисунок 2.2 – Схема хода лучей микроскопа в режиме обычного электронографа: 1 – катод; 2 – анод; 3 – первая конденсорная линза; 4 – вторая конденсорная линза; 5 – образец; 6 – экран; 7 – пример дифракционной картины, наблюдаемой на экране

В микроскопическом режиме включаются все линзы микроскопа. Схема хода лучей в области объективной линзы приведена на рис. 2.3. Регулируя ток возбуждения промежуточной линзы, можно осуществить два режима работы микроскопа. В первом режиме на экране фокусируется задняя фокальная плоскость объективной линзы и наблюдается дифракционная картина от образца (электронограмма). Во втором режиме на экран фокусируется плоскость промежуточного изображения, и тогда наблюдается увеличенное изображение образца.

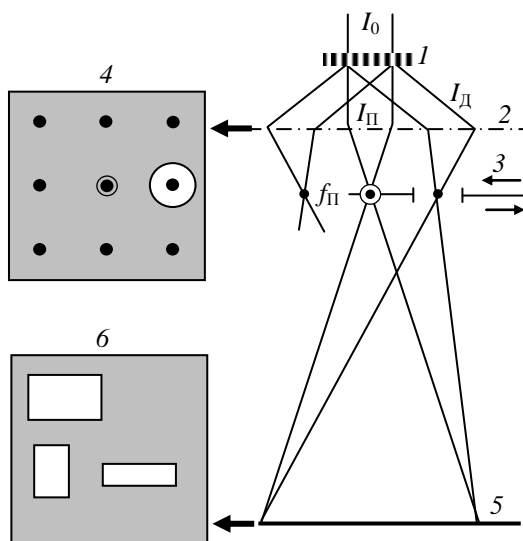


Рисунок 2.3 – Схема хода лучей в области объективной линзы:

1 – образец; 2 – средняя плоскость объективной линзы;
3 – апертурная диафрагма, перемещающаяся в задней фокальной плоскости объективной линзы; 4 – дифракционная картина в задней части фокальной плоскости линзы; 5 – плоскость промежуточного изображения; 6 – микроскопическая картина, формирующаяся в плоскости промежуточного изображения

Все изменения режимов работы электромагнитных линз и соответственно регулировку увеличения, фокусировку, переход от микроскопического режима к дифракционному осуществляют, изменяя ток возбуждения линз. Рукоятки управления линзами расположены на пульте микроскопа. Если апертурная диафрагма пропускает только прямой пучок, то изображение является светлопольным. Если апертурная диафрагма расположена так, что в нее проходит только дифрагировавший пучок, то изображение является темнопольным.

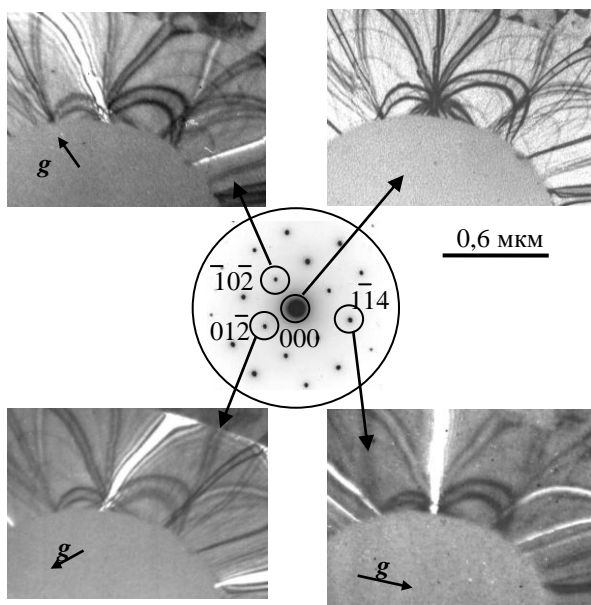


Рисунок 2.4 – Картина микродифракции (в центре, контраст инвертирован) и электронно-микроскопические снимки в светлом и темном поле кристалла Cr_2O_3

Микродифракционный режим (рис. 2.5) предназначен для получения электронограмм от избранного микроскопического участка образца, изображение которого рассматривают на экране микроскопа.

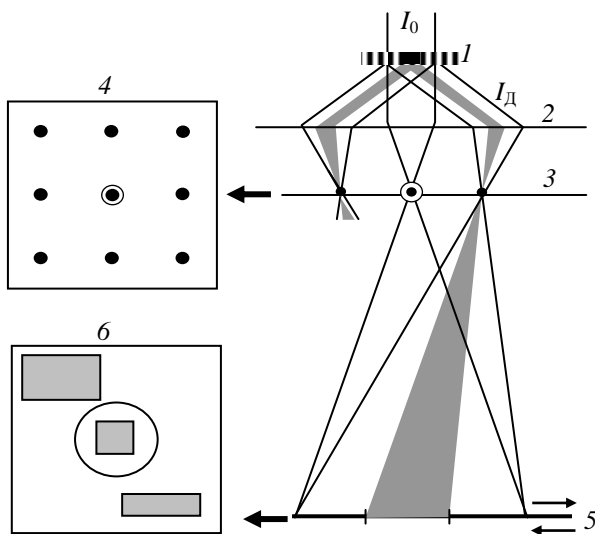


Рисунок 2.5 – Схема осуществления режима микродифракции:
 1 – образец; 2 – средняя плоскость объективной линзы; 3 – задняя фокальная плоскость; 4 – вид дифракционной картины в задней фокальной плоскости для заштрихованных пучков; 5 – диафрагма микродифракции в плоскости промежуточного изображения (диафрагма пропускает только затененные дифрагировавшие пучки);
 6 – микроскопическая картина в плоскости промежуточного изображения и расположение диафрагмы микродифракции

2.3. Калибровка ПЭМ

Калибровка электронного микроскопа необходима для качественной и достаточно быстрой обработки электронно-микроскопических снимков и электронограмм. Она включает в себя такие операции.

- Определение дифракционной постоянной прибора в режиме общей дифракции.

- Определение дифракционной постоянной прибора в режиме микродифракции.

- Построение графиков увеличений микроскопа и углов поворота изображения относительно микродифракционной картины при разных увеличениях.

Увеличение прибора M и угол поворота изображения определяются ускоряющим напряжением U и оптической силой всех электромагнитных линз микроскопа. Оптическая сила линз, в свою очередь, зависит от тока, протекающего в их обмотках. Практически увеличение (а следовательно, и угол поворота изображения) задается изменением тока промежуточной линзы $I_{\text{пром}}$ при неизменных режимах работы остальных линз и при постоянном ускоряющем напряжении. Поэтому для каждого значения U графики M и φ строят как функции $I_{\text{пром}}$.

2.3.1. Калибровка увеличения

Для калибровки сравнительно малых увеличений (до 30000) используют реплики дифракционной решетки, имеющей число штрихов $N = 1200 \text{ мм}^{-1}$. На микроскопе делают серию снимков реплики при переменной величине тока промежуточной линзы $I_{\text{пром}}$. Ток меняют ступенчато, через 5–10 мА. Например, задают величины $I_{\text{пром}} = 105; 110; 115; 120; 125; 130 \text{ мА}$. Пример изображения реплики на микроскопе ЭМВ-100Л при $I_{\text{пром}} = 110 \text{ мА}$ и $U = 100 \text{ кВ}$ дан на рис. 2.6. На негативах или фотоотпечатках снимков измеряют расстояние l между однотипными, периодически повторяющимися деталями изображения (например, между темными тонкими линиями – рис. 2.6). Для повышения точности рекомендуется измерять расстояние между 5–10 штрихами и затем делить его на количество измеренных периодов решетки. Увеличение M для каждого тока промежуточной линзы определяют по формуле

$M = l \cdot N$, где l – расстояние между штрихами, мм. Результаты измерений представляют в виде точек на графике зависимости $M = f(I_{\text{пром}})$.

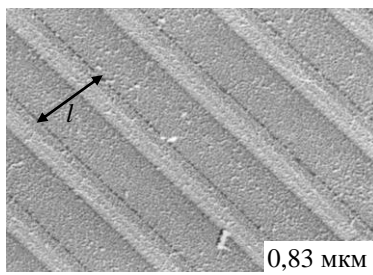


Рисунок 2.6 – Снимок реплики дифракционной решетки: $N = 1200 \text{ мм}^{-1}$; $I_{\text{пром}} = 110 \text{ мА}$

2.3.2. Калибровка угла поворота микроскопического изображения относительно дифракционной картины

Поворот электронно-микроскопического изображения на экране электронного микроскопа происходит при изменении тока промежуточной линзы по той причине, что электроны двигаются в электромагнитном поле линзы по спирали. Параметры этой спирали зависят от силы тока в обмотке линзы. Микродифракционная картина получается на экране электронного микроскопа при некотором фиксированном токе промежуточной линзы $I_{\text{пром}}^*$. Для микроскопа ЭМВ-100Л при 100 кВ ток $I_{\text{пром}}^* = 100 \text{ мА}$. Микроскопическое изображение появляется на экране при больших, чем $I_{\text{пром}}^*$, значениях тока промежуточной линзы. Поэтому изображение оказывается повернутым относительно микродифракционной картины. Чем больше $I_{\text{пром}}$, тем больше угол поворота.

Для определения угла ϕ поворота изображения относительно микродифракционной картины (см. рис. 1.5) используют тонкие кристаллы трехокси молибдена $\alpha\text{-MoO}_3$. Они могут быть получены на уг-

леродной пленке-подложке при перемещении объектной сетки с пленкой через дым над накаливаемой током молибденовой проволокой. Кристаллы α - MoO_3 имеют ромбическую сингонию с параметрами кристаллической решетки $a = 0,3963$ нм; $b = 1,3855$ нм; $c = 0,3696$ нм. Длинные прямые края пластинки кристалла параллельны направлению [001]. Картина микродифракции и изображение кристалла, полученное при $I_{\text{пром}} = 123$ мА, экспонированы на одну фотопластинку (см. рис. 1.5, а). Съемкой при других значениях тока в промежуточной линзе получают зависимость угла поворота изображения φ относительно дифракционной картины при разных увеличениях M . Как показано на рис. 1.5, с ростом M поворот изображения происходит по часовой стрелке. Результаты измерений представляют в виде точек на графике зависимости $\varphi = f(I_{\text{пром}})$.

2.3.3. Определение дифракционной постоянной микроскопа, работающего в режиме электронографа

В режиме обычного электронографа электронный луч падает на кристалл, дифрагирует и на расстоянии r от центра электронограммы создает дифракционный максимум. Согласно рис. 2.7, а

$$\text{tg} 2\theta = \frac{D}{2L}, \quad (2.1)$$

где L – расстояние от образца до экрана (длина дифракционной камеры); D – расстояние между двумя диаметрально противоположными рефlekсами (или диаметр кольца для поликристаллической пленки). В случае малых углов ($\theta \approx 1 - 2^\circ$) выполняется соотношение $\text{tg} \theta \approx \sin \theta \approx \theta$. Поэтому согласно (1.29) и (2.1)

$$Dd_{hkl} = 2L\lambda. \quad (2.2)$$

Для конкретного режима работы микроскопа $2L\lambda$ есть постоянная прибора. Следовательно, если $2L\lambda$ известна, то для полученной электронограммы на основании формулы (2.2) можно определить межплоскостные расстояния исследуемого кристаллического образца.

Пример электронограммы тонкой пленки алюминия приведен на рис. 2.7, б. По результатам измерений диаметров колец электронограммы определяют постоянную $2L\lambda$ для ряда первых колец и вычисляют среднее значение постоянной электронографа $\langle 2L\lambda \rangle$.

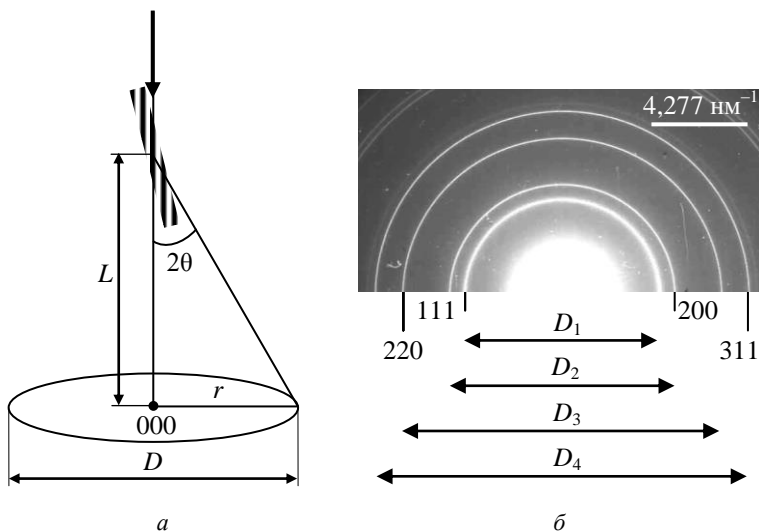


Рисунок 2.7 – Схема создания электронограммы (а) и электронограмма поликристаллической пленки алюминия (б)

2.3.4. Определение дифракционной постоянной микроскопа, работающего в режиме микродифракции

В режиме микродифракции дифрагировавшие на образце электроны попадают в поле действия объективной, промежуточной и проекционной линз (рис. 2.8). Поскольку брэгговские углы θ при дифракции электронов малы, можно записать: $r_1 \approx f_0 2\theta$, где f_0 – фокусное расстояние объективной линзы; $r_2 = r_1 M_2$, где M_2 – увеличение промежуточной линзы; $r = r_2 M_3$, где M_3 – увеличение проекционной линзы. Тогда $r = f_0 M_2 M_3 2\theta$.

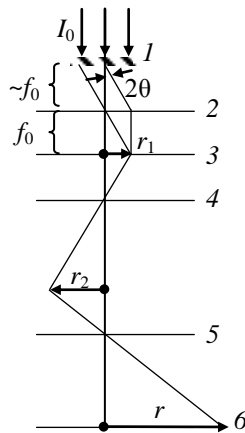


Рисунок 2.8 – Схема траектории дифрагирующих пучков при микродифракции: 1 – образец; 2 – средняя плоскость объективной линзы; 3 – задняя фокальная плоскость объективной линзы; 4, 5 – средние плоскости промежуточной и проекционной линз соответственно; 6 – экран

Это выражение можно записать в таком же виде, как для обычной дифракции: $r = L_{\text{эф}} 2\theta$, где $L_{\text{эф}} = f_0 M_2 M_3$. С учетом этого для микродифракции

$$Dd_{hkl} = 2L_{\text{эф}}\lambda. \quad (2.3)$$

Величину $2L_{\text{эф}}\lambda$ называют дифракционной постоянной прибора в режиме микродифракции. Существенно, что дифракционная постоянная $2L\lambda$ для данного микроскопа зависит только от ускоряющего напряжения, а дифракционная постоянная микродифракции $2L_{\text{эф}}\lambda$, кроме того,

зависит от режимов работы трех линз – объективной, промежуточной и проекционной.

Процедура нахождения дифракционной постоянной $2L_{\text{эф}}\lambda$ для микродифракции такая же, как и для обычной дифракции – снимают микродифракционные картины эталонного вещества. Картину микродифракции следует получить и сфотографировать при выполнении двух независимых условий. 1. Изображение объекта должно быть резким (сфокусированным) при введенной апертурной диафрагме, которая пропускает центральный пучок электронов (рис. 2.9). Фокусировка изображения осуществляется изменением тока I_0 объективной линзы 2 (рис. 2.8). Изображение селекторной диафрагмы должно быть резким (при выведенной апертурной диафрагме), как на рис. 2.9, *а*. Резкость изображения селекторной диафрагмы достигается изменением тока промежуточной линзы. При $U = 100$ кВ это имеет место, когда $I_{\text{пром}} = 123$ мА. В этом случае участки объекта, лежащие за пределами действия селекторной диафрагмы, к формированию дифракционной картины отношения не имеют.

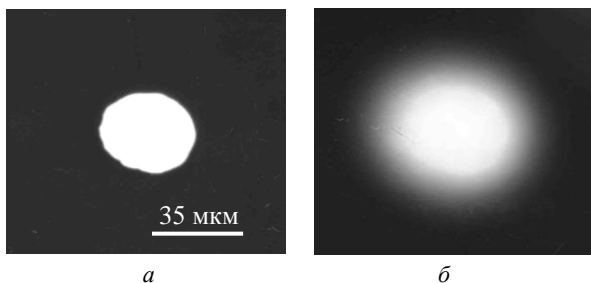


Рисунок 2.9 – Изображение селекторной диафрагмы электронного микроскопа при силе тока промежуточной линзы $I_{\text{пром}} = 123$ мА (*а*) и при 130 мА (*б*)

Пример картины микродифракции от тонкой пленки алюминия, снятой при $I_{\text{пром}} = 123$ мА, приведен на рис. 2.10. По результатам измерений диаметров колец микродифракционной картины по формуле (2.3)

определяют $2L_{\text{эф}}\lambda$ для ряда первых колец. Среднее значение постоянной прибора в режиме микродифракции $\langle 2L_{\text{эф}}\lambda \rangle$ можно вычислить как среднюю арифметическую величину.

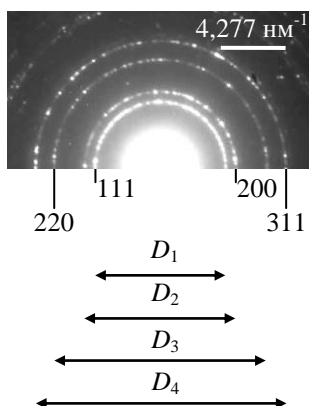


Рисунок 2.10 – Картина микродифракции пленки алюминия, полученная при ускоряющем напряжении $U = 100 \text{ кВ}$ и силе тока промежуточной линзы $I_{\text{пром}}$

Контрольные вопросы

1. Назовите основные составляющие колонны пятилинзового просвечивающего электронного микроскопа.
2. Какие виды работ могут быть реализованы в просвечивающем электронном микроскопе?
3. Поясните различие между светлопольным и темнопольным электронно-микроскопическими изображениями.
4. Как осуществляется режим микродифракции?
5. Какие операции включает в себя калибровка электронного микроскопа?

6. От чего зависит угол поворота микроскопического изображения относительно дифракционной картины?

7. Как определить дифракционную постоянную микроскопа, работающего в режиме электронографа?

8. Как определить дифракционную постоянную микроскопа, работающего в режиме микродифракции?

9. Увеличивается или уменьшается величина дифракционной постоянной микроскопа с увеличением ускоряющего напряжения?

Литература

1. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии / Г. Шиммель. – Москва : Мир, 1972. – 300 с.

2. Глоэр О. М. Практические методы в электронной микроскопии: пер. с англ. / О. М. Глоэр. – Ленинград : Машиностроение, 1980. – 375 с.

3. Багмут А. Г. Электронная микроскопия : сборник лабораторных работ и задач с решениями / А. Г. Багмут, И. А. Багмут, В. М. Косевич, Г. П. Николайчук, Н. А. Резник. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2016. – 228 с.

4. Сергеева Н. Е. Введение в электронную микроскопию минералов / Н. Е. Сергеева. – Москва : Издательство МГУ, 1977. – 144 с.

3. КОНТРАСТ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Проходя через образец, электроны испытывают упругое и не упругое рассеяние, а также поглощение. Различие в интенсивности электронных волн, прошедших через объект исследования в разных его точках, задает распределение плотности потока электронов, достигающих экрана (или фотопластинки) микроскопа. Это формирует контраст электронно-микроскопического изображения. Некогерентная составляющая контраста обусловлена независимым друг от друга рассеиванием атомов. Когерентная составляющая контраста обусловлена взаимодействием волн, рассеянных разными атомами.

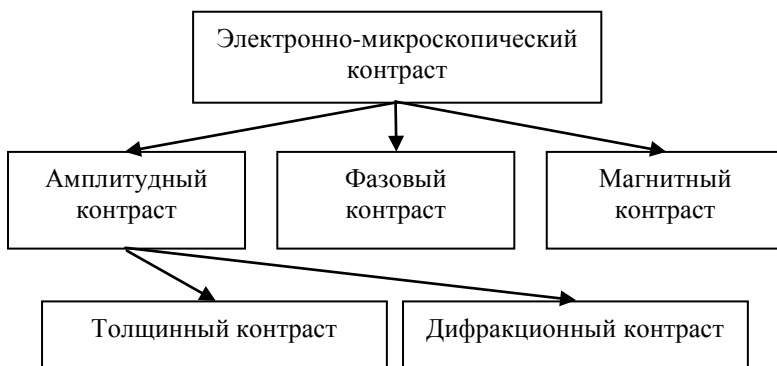


Рисунок 3.1 – Классификационная схема видов контраста электронно-микроскопического изображения

Упрощенная классификационная схема контраста электронно-микроскопического изображения приведена на рис. 3.1. Выделены две его основные разновидности. Амплитудный контраст определяется распределением в задней фокальной плоскости объективной линзы (рис. 2.3) амплитуд рассеянных объектом электронных волн. Он зависит как от массовой толщины объекта (толщинный контраст), так и от рас-

сеяния в соответствии с законом Брэгга (дифракционный контраст). Теория амплитудного контраста эффективна при изучении объектов, размеры деталей которых значительно превышают межатомные расстояния.

Фазовый контраст (интерференционный контраст) определяется интерференцией в плоскости промежуточного изображения объективной линзы рассеянных объектом электронных волн. Он зависит от числа лучей, прошедших через апертурную диафрагму, и от фазовых соотношений между ними. При интерференции они создают фазово-контрастное изображение, отражающее ту или иную периодичность кристаллического объекта (плоскости решетки, полосы Муара и др.).

Магнитный контраст может присутствовать на изображении в том случае, если объект содержит магнитные домены, вызывающие лоренцево отклонение электронов от первоначального направления.

3.1. Толщинный контраст

В случае аморфных объектов контраст изображения связан с диффузным рассеянием электронов за пределы апертурной диафрагмы. Чем больше толщина слоя вещества h , его плотность ρ и порядковый номер элемента Z , тем больше рассеивающая способность слоя атомов и тем в большем диапазоне углов происходит рассеяние электронов. Если на пути электронов установлена диафрагма, то через нее пройдет различное число электронов от различных по толщине или плотности участков. Эти электроны участвуют в формировании изображения. В результате на экране (или фотографии) изображение толстых и плотных участков объекта будет темнее, чем изображение тонких и менее плотных участков.

На рис. 3.2 показано распределение толщины $t(x)$ и интенсивности $J(x)$ вдоль координаты x в плоскости изображения для случая пленки с выступом. Средняя толщина пленки $\langle t \rangle$, толщина выступа Δt .

Средняя интенсивность электронного потока $\langle J \rangle$, прошедшего через пленку вдали от выступа, равна

$$\langle J \rangle = J_0 e^{-Q \langle t \rangle}, \quad (3.1)$$

где полное эффективное сечение рассеяния электронов вне объектива Q

$$Q = \frac{N_A \sigma_a}{\mu} \rho. \quad (3.2)$$

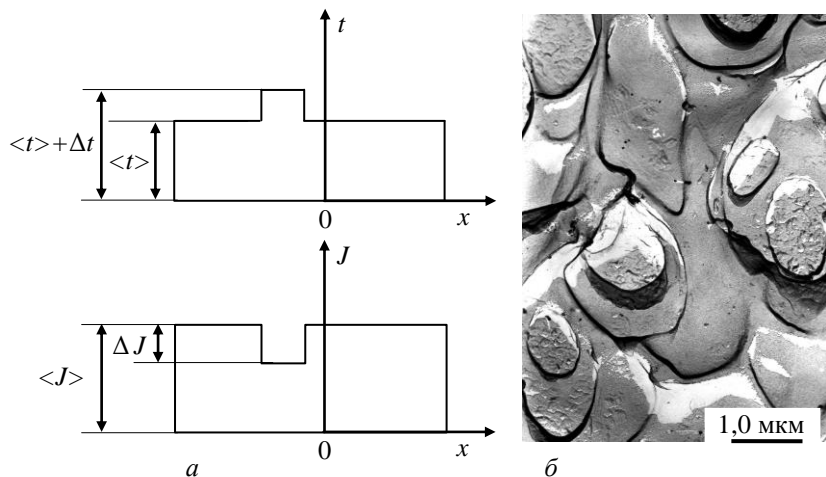


Рисунок 3.2 – Толщинный контраст: a – распределение толщины $t(x)$ и интенсивности $J(x)$ в плоскости изображения для случая пленки с выступом; b – реплика поверхности монокристалла In после травления в HCl

В выражении (3.2) присутствуют постоянная Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, молярная масса μ и плотность материала ρ , а также эффективная площадь рассеивающего атома $\sigma_a = \pi R_a^2$, где R_a – эффективный радиус атома.

Интенсивность электронного потока, прошедшего через пленку в пределах выступа толщиной Δt

$$J = J_0 e^{-Q(\langle t \rangle + \Delta t)}. \quad (3.3)$$

Изменение интенсивности в области выступа $\Delta J = \langle J \rangle - J$ равно

$$\Delta J = J_0 e^{-Q\langle t \rangle} (1 - e^{-Q\langle t \rangle}). \quad (3.4)$$

Контраст K определяется как изменение интенсивности ΔJ по отношению к фону $\langle J \rangle$:

$$K = \frac{\Delta J}{\langle J \rangle} = 1 - e^{-Q\Delta t} \approx Q\Delta t. \quad (3.5)$$

Минимальное значение контраста, которое заметно на электронно-микроскопическом изображении $K \approx 5\%$. Следовательно, минимальное значение толщины Δt_{\min} , которое еще видно на изображении, равно:

$$\Delta t_{\min} \approx \frac{K}{Q} = \frac{0,05\mu}{N_A \sigma_a \rho}. \quad (3.6)$$

Соотношение (3.6) показывает, что чувствительность к регистрации Δt_{\min} возрастает с увеличением ρ и σ_a . В том случае, когда выступ образован некристаллической частицей с сечением $Q_p \neq Q$, то $K \approx Q_p \Delta t$, а минимальную толщину задает соотношение (3.6) с заменой Q на Q_p . Следовательно, в кинематическом приближении контраст изображения частицы на подложке практически не зависит от толщины подложки. Пример толщинного контраста изображения стеклообразной частицы Ge на аморфной пленке подложке показан на рис. 3.3. Частица 1 представляет собой затвердевшую (но не кристаллизовавшуюся) микрокаплю германия, перенесенную на подложку из зоны распыления мишени Ge лазерным излучением.

Толщинный контраст доминирует на электронно-микроскопических изображениях реплик. Реплика (отпечаток) представляет собой тонкую пленку, снятую с поверхности образца. Она несет информацию о рельефе поверхности объекта исследования. На рис. 3.2, б показана реплика поверхности монокристалла In, отчетливо выявляющая террасы, сформированные в результате травления индия в соляной кислоте.

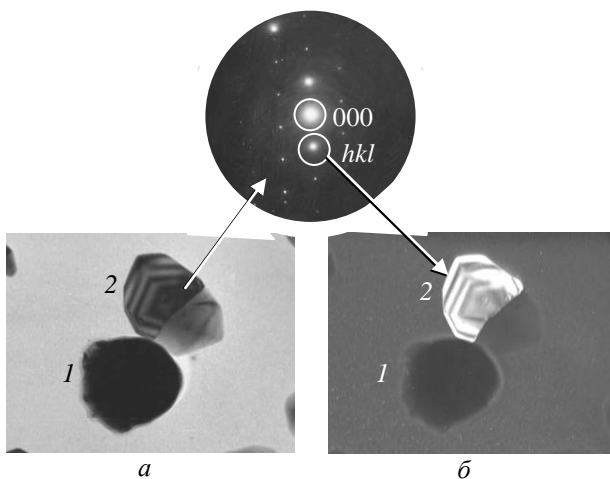


Рисунок 3.3 – Светлопольное (*а*) и темнопольное (*б*) электронно-микроскопическое изображение микрочастиц на аморфной пленке-подложке: 1 – микрокапля Ge в стеклообразном состоянии; 2 – микрорекристалл Ge. На изображении кристалла 2 присутствуют полосы толщинных контуров

Электронно-микроскопический метод реплик включает широкий спектр способов их изготовления. Это реплики с контрастированием тяжелыми металлами, одноступенчатые и многоступенчатые реплики, реплики с экстракцией частиц из образца и др. Методику декорирования также можно считать разновидностью метода реплик, когда на поверхность образца осаждается вещество, способное избирательно отлагаться на активных местах поверхности (ступени скола, выходы винтовых дислокаций и др.). Конфигурация, образованная декорирующими частицами, анализируется по реплике, отделенной от исследуемой поверхности. На рис. 3.4 показано, как методом декорирования частицами BiSeI выявлены ступени скола на поверхности кристалла KCl.

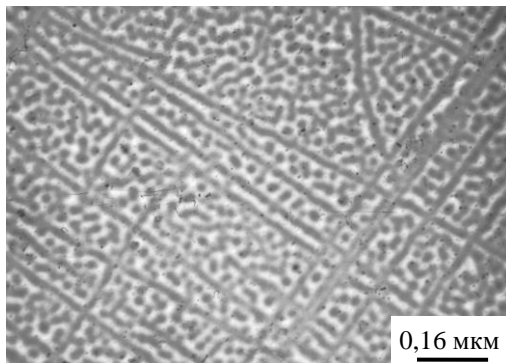


Рисунок 3.4 – Ступени скола на поверхности кристалла KCl, выявленные методом вакуумного декорирования частицами BiSeJ

3.2. Дифракционный контраст

Дифракционный контраст обусловлен введением вблизи задней фокальной плоскости объективной линзы апертурной диафрагмы (рис. 2.3). Светлопольное изображение формируется только прошедшим пучком. Темнопольное изображение формируется только дифрагированным пучком рис. 2.4. Для почти совершенных кристаллов дифракционный контраст ограничивается эффектами толщины, изгиба и упругих деформаций.

3.2.1. Полосы толщинных контуров

В кинематическом приближении соотношение (1.39) дает распределение интенсивности дифрагированного пучка J_g на нижней поверхности кристалла (см. рис. 3.5, *a*). График построен согласно (1.39) для значений $t = 57$ нм, $s = 0,07$ нм⁻¹ и $\xi_g = 18,2$ нм. Интенсивность прошедшего пучка $J_{bf} = J_0 - J_g$, где J_0 – интенсивность пучка, падающего на верхнюю поверхность кристалла (которая условно принимается как 1). J_{bf} и J_g осциллируют по глубине кристалла с периодичностью $\Delta t = s^{-1}$

(рис. 3.5, б). На изображении кристалла, толщина которого меняется тем или иным образом, присутствуют полосы толщинных контуров (кристалл 2 на рис. 3.3).

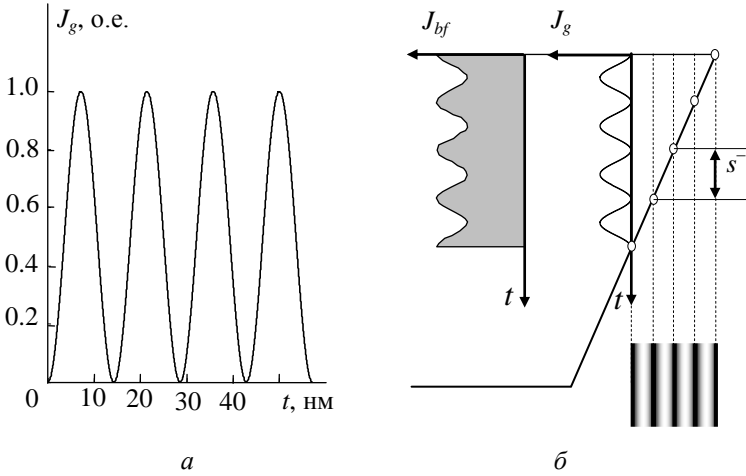


Рисунок 3.5 – Изменение интенсивности J_g дифрагированного пучка по толщине t кристалла (а). Клиновидный кристалл и полосы толщинных контуров (темнопольное изображение), обусловленные осцилляцией J_{bf} и J_g (б)

При $s = 0$ и значительной толщине кристалла, когда $t \geq 10\xi_g$, подход, основанный на кинематическом приближении, уже неприменим, поскольку величина J_g становится неоправданно большой. В этом случае анализ толщинных контуров следует проводить на основе динамической теории контраста [1wg1], где вводится эффективная экстинкционная длина ξ_g^w :

$$\xi_g^w = \frac{\xi_g}{\sqrt{1 + w^2}}, \quad (3.7)$$

где $w = s \cdot \xi_g$.

На рис. 3.6 приведено модельное светлопольное электронно-микроскопическое изображение кристалла Au, клиновидная часть которого содержит полосы толщинных контуров. Модель построена для случая двулучевого приближения с действующим отражением $\bar{1}11$, для которого экстинкционная длина $\xi_g = 18,2$ нм (см. табл. 1.5). Темные полосы соответствуют толщинам кристалла, выраженных в долях эффективной экстинкционной длины ξ_g^w . Их число позволяет определить толщину плоской части кристалла.

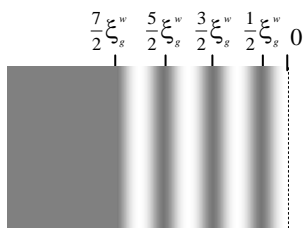


Рисунок 3.6 – Модельное светлопольное электронно-микроскопическое изображение клиновидного кристалла Au, содержащее полосы толщинных контуров

Если кристалл Au находится в точном брэгговском положении, когда дифракционная ошибка $s = 0$, то согласно (3.7) эффективная экстинкционная длина ξ_g^w равна действительной экстинкционной длине $\xi_g = 18,2$ нм. Следовательно, согласно рис. 3.6, толщина кристалла t равна числу темных полос $n + 1/2$, умноженному на величину действительной экстинкционной длины $\xi_g t = (n + 1/2)\xi_g = (3 + 1/2)18,2$ нм = 63,7 нм. Если кристалл Au не находится в точном брэгговском положении и присутствует дифракционная ошибка, например $s = 0,05$ нм⁻¹, то эффективная экстинкционная длина ξ_g^w равна 13,5 нм. Толщина кристалла в этом случае $t = (n + 1/2)\xi_g^w = (3 + 1/2)13,5$ нм = 47,2 нм.

Полосы толщинных контуров могут присутствовать на изображении кристаллических объектов, содержащих наклонные границы зерен. Схема бикристалла, содержащего границу наклона $\Gamma-\Gamma'$, приведена на рис 3.7. В зерне 1 распространяется один прошедший пучок с постоянной интенсивностью J_{bf} . Зерно 2 находится в отражающем положении. В нем распространяется как прошедший пучок с осциллирующей интенсивностью J_{bf} , так и дифрагированный пучок с осциллирующей интенсивностью J_g . Поэтому полосы толщинных контуров присутствуют на изображении зерна 2. Они идут по линиям одинаковой глубины залегания (так называемой полосы равной толщины). Анализ формы полос толщинных контуров позволяет судить о форме границ зерен в кристаллах.

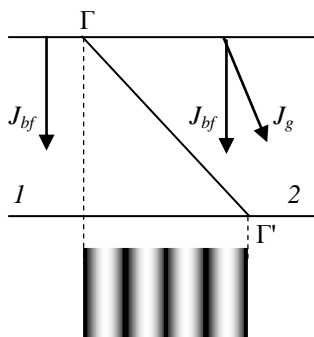


Рисунок 3.7 – Схема бикристалла, содержащего границу наклона $\Gamma-\Gamma'$. В зерне 1 распространяется один прошедший пучок с постоянной интенсивностью J_{bf} ; в зерне 2 распространяется как прошедший пучок с осциллирующей интенсивностью J_{bf} , так и дифрагированный пучок с осциллирующей интенсивностью J_g . Полосы толщинных контуров присутствуют на изображении зерна 2

На рис. 3.8 приведена светлопольная электронно-микроскопическая фотография микрокапли алюминия на пленке-подложке из аморфного Al_2O_3 . Микрокапля является бикристаллом, поскольку со-

стоит из двух зерен – зерна 1 и зерна 2. От каждого из зерен на рисунке приведена картина микродифракции, контраст которой инвертирован. На изображении зерна 1 полосы толщинных контуров отсутствует, поскольку зерно не находится в отражающем положении, и следовательно, нет дифрагированного пучка электронов. На изображении зерна 2 видны контрастные полосы толщинных контуров, так как зерно находится в точном брэгговском положении ($s = 0$) с действующим отражением $\bar{1}11$, для которого экстинкционная длина $\xi_g = 61,3$ нм (см. табл. 1.5). На изображении самой границы зерен $\Gamma-\Gamma'$ полосы толщинных контуров отсутствуют, поскольку граница ориентирована параллельно падающему пучку электронов.

Поскольку дифракционная ошибка $s = 0$, то эффективная экстинкционная длина ξ_g^w равна действительной экстинкционной длине ξ_g . Толщину кристалла t можно определить как $(n + \frac{1}{2})\xi_g$, где n равно числу темных полос на изображении кристалла $t = (n + \frac{1}{2})\xi_g = (4 + \frac{1}{2})61,3$ нм = 276 нм. Масштабному отрезку, приведенному на фотографии, соответствует диаметр микрокапли $D \approx 1100$ нм. Следовательно, отношение высоты микрокапли к диаметру ее основания равно 0,25.

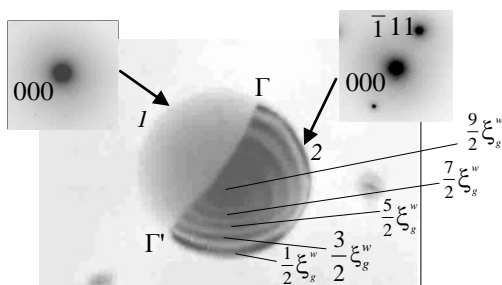


Рисунок 3.8 – Светлопольная электронно-микроскопическая фотография микрокапли алюминия на пленке-подложке из аморфного Al_2O_3

3.2.2. Полосы изгибных контуров

Зависимость интенсивности дифрагированного пучка J_g от дифракционной ошибки s приводит к тому, что осцилляции интенсивности являются функциями угла наклона образца относительно направления электронного луча, входящего в кристалл. Если образец тем или иным образом искривлен, то на его изображении появляются полосы изгибных контуров. Основной изгибный контур соответствует тому месту кристалла, где $s = 0$. Расчет контраста изображения изгибных контуров проводится на основе динамической теории контраста [1wg1]. Анализ изображений изгибных контуров позволяет в ряде случаев определять толщину, характер изгиба и ориентировку кристалла.

На рис. 3.9 приведена картина микродифракции (*a*) и электронно-микроскопическое изображение (*б*) кристалла Cr_2O_3 с парой изгибных контуров, расстояние между которыми равно L . Изображение получено при ускоряющем напряжении 100 кВ ($\lambda = 0,037 \text{ \AA}$). Анализ темнопольных изображений кристалла показал, что контуры связаны с отражениями 030 (левый контур) и $0\bar{3}0$ (правый контур). Поэтому им приписаны те же индексы Миллера, что и отражающим плоскостям. Межплоскостное расстояние $d_{030} = 1,431 \text{ \AA}$.

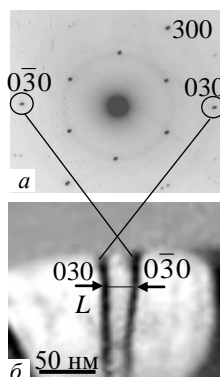


Рисунок 3.9 – картина микродифракции (*a*) и электронно-микроскопическое изображение (*б*) кристалла Cr_2O_3 с парой изгибных контуров,

Поскольку контуры почти параллельны, можно сделать заключение о почти цилиндрическом характере изгиба кристалла и выяснить, принимает ли он при изгибе выпуклую или вогнутую форму. В случае выпуклой формы сечение кристалла, перпендикулярное паре контуров, должно иметь вид, подобный приведенному на рис. 3.10, *а*. В случае вогнутой формы – подобный приведенному на рис. 3.10, *б*. Совместное рассмотрение электронограммы (рис. 3.9, *а*) и микрофотографии (рис. 3.9, *б*) показывает, что сечение кристалла должно иметь вид, как на рисунке 3.10, *а* (выпуклая форма), поскольку в этом случае пучки электронов с дифракционными векторами g_{030} и $g_{0\bar{3}0}$ сходятся.

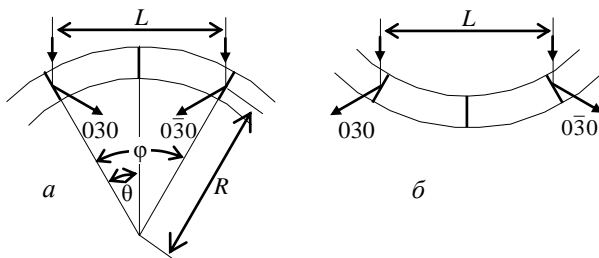


Рисунок 3.10 – Цилиндрический изгиб кристалла: выпуклая (*а*) и вогнутая (*б*) форма.

Изображение, приведенное на рис. 3.9, позволяет также определить величину угла поворота φ отражающих плоскостей при переходе от левого контура к правому, вычислить удельный поворот β этих плоскостей, а также найти радиус R изгиба кристалла. Величина угла поворота φ отражающих плоскостей равна удвоенному брэгговскому углу:

$$\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{030}}\right) = \arcsin\left(\frac{0,037}{2 \cdot 1,431}\right) \approx 0,74^\circ,$$

откуда $\varphi = 2\theta \approx 1,48^\circ$. Удельный угол поворота отражающих плоскостей β есть поворот, приходящийся на единицу длины кристалла, т.е. $\beta = \varphi/L$. Согласно величине масштабного отрезка, приведенного на рис. 3.8, *б*,

$L \approx 25$ нм. Следовательно $\beta = 0,07$ град./нм. Радиус изгиба кристалла (рис. 3.10, *a*) $R = L / 2\sin \theta = 970$ нм.

Возможна и иная трактовка изображения, приведенного на рис. 3.9, *б*. Она основана на концепции «транслационных кристаллов», которые могут формироваться при кристаллизации аморфных пленок. Такой кристалл является плоским, а присутствие на изображении изгибных контуров обусловлено поворотом самой кристаллической решетки (рис. 3.11).

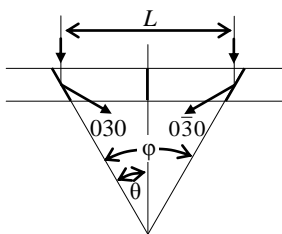


Рисунок 3.11 – Схема формирования изгибных контуров в «транслационных кристаллах», обусловленных поворотом кристаллической решетки

На рис. 3.12, *a* приведено светлопольное электронно-микроскопическое изображение кристалла Cr_2O_3 с парой изгибных контуров $10\bar{2}$ и $\bar{1}0\bar{2}$, между которыми расстояние $L = 62$ нм. На темнопольном изображении кристалла в свете отражение g_{102} вблизи одноименного изгибного контура выявлены дополнительные интерференционные полосы, между которыми расстояние $l = 25$ нм. Это дает возможность оценить толщину кристалла

$$t = \frac{d_{102}^2 L}{\lambda l}, \quad (3.8)$$

где межплоскостное расстояние $d = 3,627$ Å и длина волны $\lambda = 0,037$ Å. Согласно (3.7) $t \approx 880$ Å.

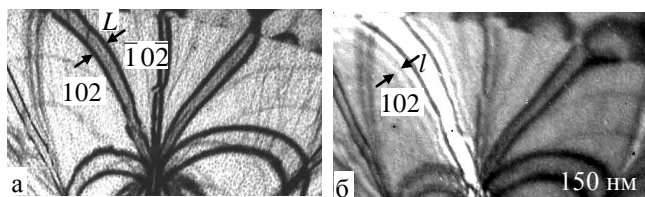


Рисунок 3.12 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) электронно-микроскопическое изображение кристалла Cr_2O_3 , содержащее изгибные контуры 102 и $\bar{1}0\bar{2}$, а также дополнительные интерференционные полосы

3.2.3. Деформационный контраст от несовершенных кристаллов

Деформационный контраст от несовершенных кристаллов является разновидностью дифракционного контраста и обусловлен дефектами кристаллического строения. Дефекты создают локальные смещения кристаллической решетки, описываемые функцией смещения $\mathbf{R}(x, y, z)$, вычисляемой методами теории упругости или кристаллографии. В этом случае положение элементарной ячейки кристалла под номером n задается вектором \mathbf{r}_n' :

$$\mathbf{r}_n' = \mathbf{r}_n + \mathbf{R}_n, \quad (3.9)$$

где \mathbf{R}_n – смещение ячейки из «правильного» положения, задаваемого вектором \mathbf{r}_n (рис. 3.13).

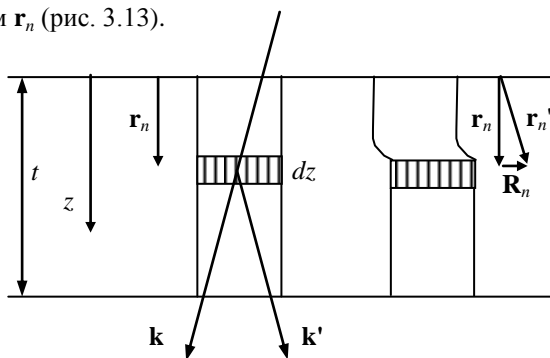


Рисунок 3.13 – Деформация колонки вследствие дефекта кристалла

Заменяя в соотношении (1.34) \mathbf{r}_n на \mathbf{r}_n' , определим вклад этой ячейки в суммарную амплитуду дифрагированной волны.

$$\Delta\Phi_g = F_n(\theta)\exp[-2\pi i(\mathbf{g} + \mathbf{s})(\mathbf{r}_n + \mathbf{R}_n)]. \quad (3.10)$$

Пренебрегаем членом (\mathbf{sR}_n) ввиду его малости и считаем, что векторы \mathbf{g} и \mathbf{r}_n перпендикулярны и $(\mathbf{gr}_n) = 0$. В этом случае формула (3.10) принимает вид:

$$\Delta\Phi_g = F_n(\theta)\exp[-2\pi i(\mathbf{s}\mathbf{r}_n + \mathbf{g}\mathbf{R}_n)]. \quad (3.11)$$

В кинематическом приближении амплитуда Φ_g находится суммированием по n вдоль колонки кристалла. После замены суммирования интегрированием по z получим выражение для полной амплитуды дифрагированной волны:

$$\Phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_0^{\xi_g} \exp(-2\pi i s z) \exp(-2\pi i g R) dz. \quad (3.12)$$

Сопоставление (1.36) и (3.12) показывает, что наличие дефекта, описываемого функцией смещения \mathbf{R} , вносит дополнительный фазовый множитель $\exp(-i\alpha)$, где

$$\alpha = 2\pi(\mathbf{g}\mathbf{R}). \quad (3.13)$$

В случае винтовой дислокации функция смещения \mathbf{R} является непрерывной функцией z . На рис. 3.14 представлена модель винтовой дислокации в упругой среде, линия которой параллельна поверхности кристаллической фольги. Единичный вектор касательной ξ и вектор Бюргерса \mathbf{b} дислокации направлены вдоль оси y .

При такой ориентации дислокации функция смещения $\mathbf{R} = (\mathbf{b}/2\pi)\arctg(z/x)$. В этом случае угол α в выражении (3.13) будет равен

$$\alpha = n \cdot \arctg(z/x), \quad (3.14)$$

где целое число $n = (\mathbf{g}\mathbf{b})$ (так называемый порядок изображения дислокации). Для полной дислокации n есть целое число, включая нуль, а $n\pi$ — разность фаз волн, рассеянных выше и ниже дислокации. Если \mathbf{b} лежит в отражающей плоскости, то $n = 0$ и дислокация не видна, поскольку смещения, параллельные отражающей плоскости, не создают контраста. Этот принцип используется для определения вектора Бюргерса дислокации.

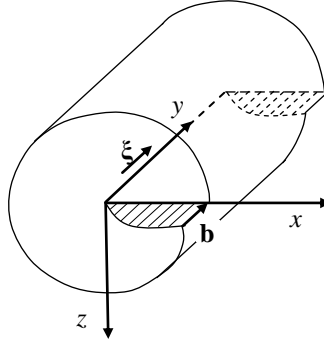


Рисунок 3.14 – Модель винтовой дислокации в упругой

Согласно (3.12) с учетом (3.14) амплитуда дифрагированной волны на нижней поверхности кристалла, содержащего винтовую дислокацию, выражается в виде:

$$\Phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_0^t \exp(-2\pi i s z) \exp\left(-i n \arctg \frac{z}{x}\right) dz. \quad (3.15)$$

Уравнение (3.15) указывает на зависимость контраста изображения дислокации от \mathbf{g} , \mathbf{b} , \mathbf{s} и x .

На рис. 3.15 представлено изображение серии полных дислокаций в кремнии с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[110]$. Микрофотографии выполнены при различных действующих отражениях \mathbf{g} , указанных на рисунке. Погасание контраста имеет место на рис. 3.15, в, когда $\mathbf{g} = \bar{1}1\bar{1}$, поскольку в этом случае $n = (\mathbf{g}\mathbf{b}) = 0$.

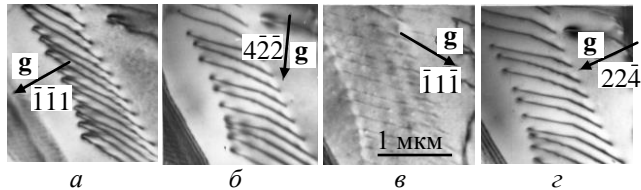


Рисунок 3.15 – Деформационный контраст от полных дислокаций с вектором Бюргерса $= \frac{1}{2}[110]$ в кремнии

3.3. Фазовый контраст

Фазовый контраст (интерференционный контраст) возникает при интерференции двух или большего количества электронных пучков, прошедших через апертурную диафрагму объективной линзы (рис. 3.16). Пучками, которые интерферируют, могут быть прямой и дифрагированный, два и более дифрагированных, пучки первичной и двойной дифракции в случае многослойных кристаллов. Вследствие интерференции возникают периодические полосчатые электронно-микроскопические изображения.

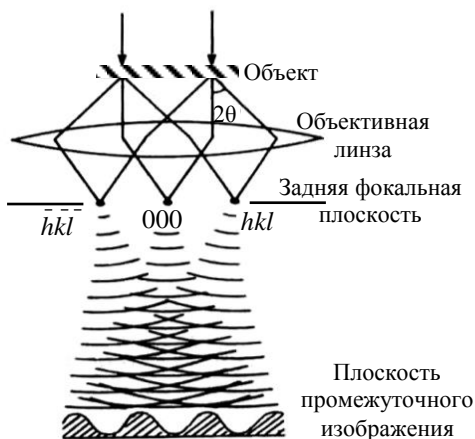


Рисунок 3.16 – Интерференция прямого и дифрагированных электронных пучков

3.3.1. Изображения плоскостей кристаллической решетки

Качественное изображение кристаллической решетки (вплоть до изображения проекций атомных колонок на плоскость экрана микроскопа) получаются при интерференции достаточно большого числа пучков. При интерференции прямого и дифрагированного пучка с дифрак-

ционным вектором \mathbf{g}_{hkl} формируется изображение в виде периодически расположенных линий, расстояние между которыми равно межплоскостному расстоянию d_{hkl} .

Полная волновая функция, описывающая результат суперпозиции прямого падающего пучка с волновой функцией $\Psi_0 = \Phi_0 \exp(2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r})$ и дифрагированного пучка с функцией $\Psi_g = \Phi_g \exp(2\pi i \mathbf{k}' \mathbf{r})$ имеет вид

$$\Psi = \Phi_0 \exp(2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}) + \Phi_g \exp(2\pi i \mathbf{k}' \mathbf{r}). \quad (3.16)$$

Предположим, что амплитуда падающей волны $\Phi_0 = 1$, а волновой вектор дифрагированной в кристалле волны $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$. Тогда

$$\Psi = \exp(2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}) [1 + \Phi_g \exp(2\pi i \mathbf{g} \mathbf{r})]. \quad (3.17)$$

Учитывая, что мнимая единица $i = \exp(i\pi/2)$, выражение (1.38) для амплитуды дифрагированной волны запишем в виде:

$$\Phi_g = \frac{\pi}{\xi_g} \frac{\sin(\pi t s)}{\pi s} \exp i \left(\frac{\pi}{2} - \pi s t \right). \quad (3.18)$$

Введя обозначения $R = \frac{\pi}{\xi_g} \frac{\sin(\pi t s)}{\pi s}$ и $\delta = \frac{\pi}{2} - \pi s t$, амплитуду дифрагированной волны (3.17) можно записать как $\Phi_g = R \exp(2\pi i \mathbf{g} \mathbf{r})$.

С учетом (3.17) и (3.18) получим распределение полной интенсивности волны $J = \Psi \Psi^*$:

$$J = 1 + R^2 + 2R \cos(2\pi \mathbf{g} \mathbf{r} + \delta). \quad (3.19)$$

Если в плоскости, перпендикулярной пучку, координату x выбрать в направлении дифракционного вектора \mathbf{g} , то

$$J = 1 + R^2 - 2R \sin(2\pi x d^{-1} - \pi s t). \quad (3.20)$$

Соотношение (3.20) описывает модуляцию интенсивности волны в направлении x с периодом, равным межплоскостному расстоянию d . Полосчатый контраст изображения зависит от ориентировки s и толщины кристалла t . Он отсутствует, если $R = 0$ и $\pi s t = n\pi$. В случае, когда $\pi s t = n\pi + 0,5\pi$, контраст строк максимален.

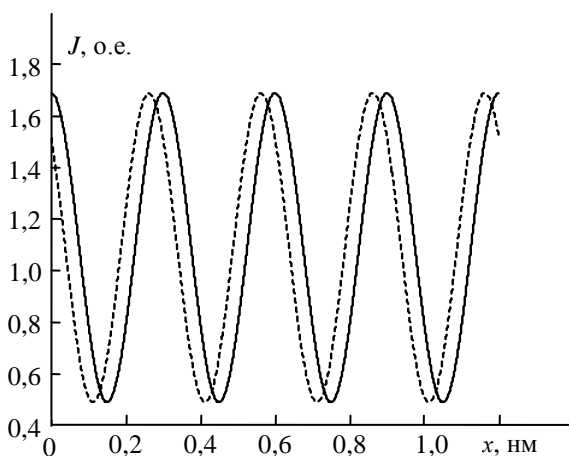


Рисунок 3.17 – Модуляция интенсивности волны в направлении x с периодом, равным межплоскостному расстоянию

Графики, описываемые функцией (3.20), приведены на рис. 3.17. Сплошная линия построена для кристалла с межплоскостным расстоянием $d = 0,3$ нм, толщиной $t = 30$ нм и ориентировкой, для которой $s = 0,017$ нм⁻¹. Пунктирная линия построена для кристалла с толщиной, вдвое меньшей, и такой же ориентировкой. Она смещена относительно сплошной линии, что указывает на зависимость положения строк от толщины кристалла. Следовательно, положение строк не связано просто с положением кристаллических плоскостей. Ступенчатое изменение толщины приводит к их смещению, а плавное изменение толщины – к их искривлению.

Независимо от того, какие пучки интерферируют, принципы построения полосчатых изображений при двухлучевой интерференции одинаковы. Допустим, что через апертурную диафрагму микроскопа проходят прямой и дифрагированный пучки (рис. 3.18, *a*, положение диафрагмы I). Расстояние между этими пучками на дифракционной картине (на электронограмме) определяется дифракционным вектором

\mathbf{g} . Если созданы условия для интерференции этих пучков, то возникает полосчатое изображение, период которого $D = |\mathbf{g}|^{-1}$.

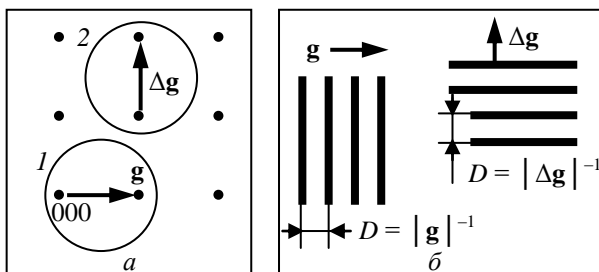


Рисунок 3.18 – Эскиз электронограммы, на которой указано положение апертурной диафрагмы, (а) и эскизы полосчатых интерференционных изображений (б)

Интерференционные полосы ориентированы перпендикулярно вектору \mathbf{g} (рис. 3.18, б). Когда через апертурную диафрагму проходят два дифрагированных пучка, их взаимное расположение характеризуется вектором $\Delta\mathbf{g}$ (рис. 3.18, а, положение диафрагмы 2). В этом случае период полос равен $|\Delta\mathbf{g}|^{-1}$. Полосы ориентированы перпендикулярно вектору $\Delta\mathbf{g}$. На интерференционном изображении монокристалла полосы располагаются с периодом, который соответствует межплоскостному расстоянию тех плоскостей, на которых происходит дифракция. Такие полосы соответствуют изображениям кристаллических плоскостей, а их периоды составляют нанометры или десятые доли нанометра (рис. 3.19).

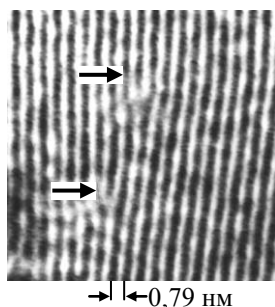


Рисунок 3.19 – Изображение дислокаций в кристалле Sb_2S_3 при разрешении плоскостей (110)

Снимки с интерференционным контрастом позволяют наблюдать такие дефекты кристаллического строения, как дислокации, дефекты упаковки, малоугловые и высокоугловые границы зерен. На снимках с изображениями плоскостей кристаллической решетки краевые дислокации, линии которых ориентированы перпендикулярно поверхности образца, имеют вид дополнительных полуполос (рис. 3.19). Их количество (порядок изображения дислокации) $n = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{b})$. Для полных дислокаций n равно нулю или целому числу. Если $n = 0$, то изображение дислокации исчезает. Это обстоятельство используется для определения вектора Бюргера.

3.3.2. Муаровые полосы

В случае двухслойных кристаллов может иметь место интерференция пучков, которые дифрагировали на разных кристаллических решетках (рис. 3.30), или интерференция пучков, образованных при двойной дифракции. Возникающая интерференционная картина носит название муарового узора. Последний выявляет периодическую структуру наложенных друг на друга кристаллов, даже в том случае, когда их межплоскостные расстояния меньше предельного разрешения электронного микроскопа по решетке. В зависимости от ориентации и пара-

метров сопрягающихся кристаллов различают параллельный муаровый узор, муаровый узор вращения и смешанный муаровый узор.

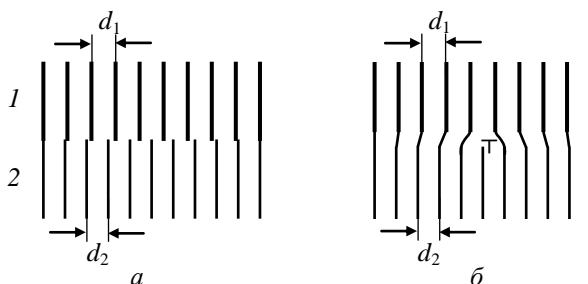


Рисунок 3.20 – Схема бездислокационного бикристалла (а) и бикристалла с дислокацией несоответствия (б)

Параллельный муаровый узор образуется при таком наложении кристаллов 1 и 2, когда плоскости кристалла 1 с межплоскостным расстоянием d_1 параллельны плоскостям кристалла 2 с межплоскостным расстоянием d_2 , причем $d_1 \neq d_2$. На рис. 3.21 представлена схема формирования параллельного муарового узора при наложении кристалла 1 с межплоскостным расстоянием $d_1 = |\mathbf{g}_1|^{-1}$ на кристалл 2 с межплоскостным расстоянием $d_2 = |\mathbf{g}_2|^{-1}$. В результате наложения возникает картина биения (муаровый узор), показывающая, с какой периодичностью D_p решетки усиливают и гасят проходящее через них излучение. Период параллельного муара D_p :

$$D_p = \frac{d_1 d_2}{|d_1 - d_2|}. \quad (3.21)$$

Нижняя часть рис. 3.21 иллюстрирует происхождение рефлекса двойной дифракции (отмечен как «х») с дифракционным вектором $\Delta \mathbf{g} = -\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2$.

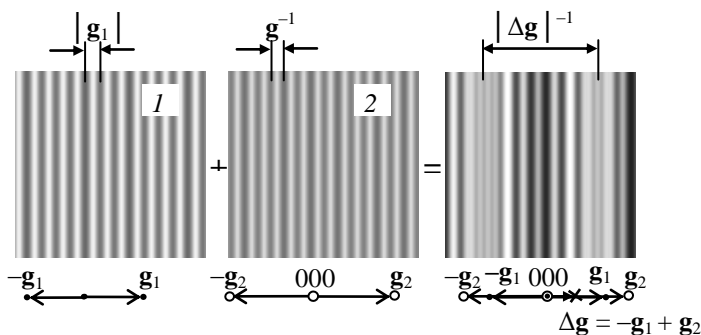


Рисунок 3.21 – Формирование параллельного муарового узора при наложении кристаллов 1 и 2: • – рефлексы дифракционной картины кристалла 1; ○ – рефлексы дифракционной картины кристалла 2; x – рефлекс двойной дифракции

Экспериментальную картину параллельного муарового узора иллюстрирует рис. 3.22. Приведены электронограмма (а) и снимок (б) двухслойного образца PbTe/PbS в параллельной ориентировке (001), сформировавшейся при эпитаксиальном росте PbS на PbTe. Оба кристалла имеют решетку ГЦК (типа NaCl) с периодами $a_{\text{PbTe}} = 0,645$ нм, $a_{\text{PbS}} = 0,593$ нм.

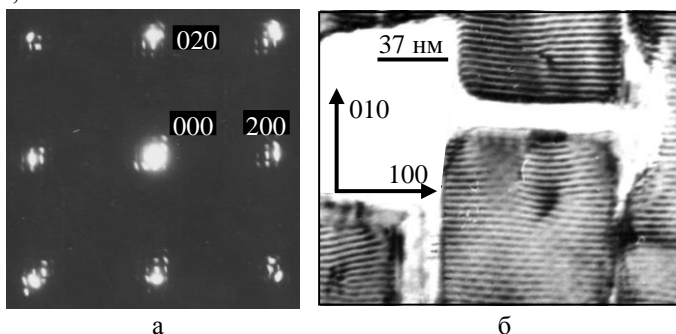


Рисунок 3.22 – Параллельный муаровый узор. Электронограмма (а) и снимок (б) двухслойного образца PbTe/PbS в параллельной ориентировке (001), сформировавшейся при эпитаксиальном росте PbS на PbTe

Муаровый узор вращения образуется при таком наложении кристаллов 1 и 2, когда плоскости кристалла 1 с межплоскостным расстоянием d повернуты на угол φ относительно плоскостей кристалла 2 с тем же межплоскостным расстоянием d вокруг оси, перпендикулярной плоскости их сопряжения. На рис. 3.23 представлена схема формирования муарового узора вращения при наложении кристалла 1 с межплоскостным расстоянием $d = |\mathbf{g}_1|^{-1}$ на кристалл 2 с межплоскостным расстоянием $d = |\mathbf{g}_2|^{-1}$. Период вращения муара D_v :

$$D_v = \frac{d}{2 \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \approx \frac{d}{\varphi}. \quad (3.22)$$

Нижняя часть рис. 3.23 иллюстрирует происхождение рефлекса двойной дифракции (отмечен как «х») с дифракционным вектором $\Delta\mathbf{g} = \mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2$.

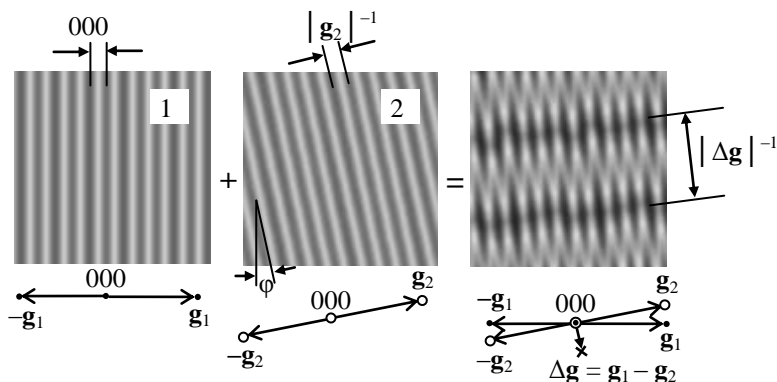


Рисунок 3.23 – Формирование муарового узора вращения при наложении кристаллов 1 и 2, развернутых на угол φ : • – рефлексы дифракционной картины кристалла 1; ○ – рефлексы дифракционной картины кристалла 2; х – рефлекс двойной дифракции

Увеличение параллельного муарового узора $M_p = \frac{d}{|d_1 - d_2|}$, где $d \approx d_1 \approx d_2$.

Увеличение муарового узора вращения $M_v = \frac{1}{\varphi}$.

Смешанный муаровый узор возникает при наложении решеток, для которых $d_1 \neq d_2$ и присутствует малый относительный разворот на угол φ . Период смешанного муарового узора D_s :

$$D_s \approx \frac{d_1 d_2}{\sqrt{(d_1 - d_2)^2 + d_1 d_2 \varphi^2}}. \quad (3.23)$$

Экспериментальную картину муарового узора вращения иллюстрирует рис. 3.24. Приведены электронограмма (а) и снимок (б) двухслойного образца, полученного механическим наложением пленок PbTe с азимутальным разворотом в плоскости (001). Наблюдаемое непостоянство периода D_v обусловлено блочностью кристаллов PbTe, предопределяющей непостоянство угла азимутального разворота блоков в плоскости (001) PbTe.

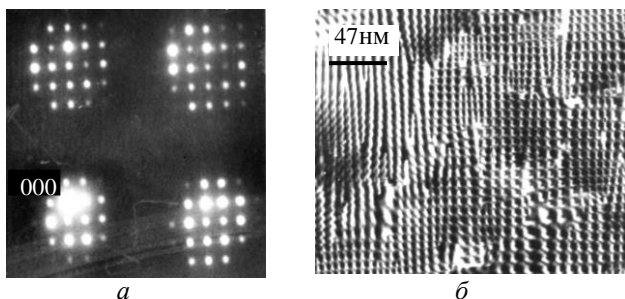


Рисунок 3.24 – Муаровый узор вращения. Электронограмма (а) и снимок (б) двухслойного образца, полученного механическим наложением пленок PbTe с азимутальным разворотом в плоскости (001)

Геометрия муаровых полос подчиняется тем же правилам, которые были сформулированы для изображений плоскостей кристаллической решетки. А именно: период муаровых полос $D = |\Delta \mathbf{g}|^{-1}$ и полосы

ориентированы перпендикулярно вектору Δg . Вектор Δg , как и раньше, соединяет на электронограмме пучки, которые попадают в апертурную диафрагму и интерферируют (см. рис. 3.23). Период муаровых полос может значительно превышать периоды изображений плоскостей кристаллической решетки и достигать десятков нанометров.

Наличие дислокаций в двухслойных кристаллах выявляется как обрыв полос на муаровом узоре. На рис. 3.25 приведена картина муарового узора вращения, присутствующая на снимке двухслойного кристалла PbTe/PbTe с азимутальной разориентировкой. Обрыв или слияние муаровых полос соответствуют тем местам, где присутствуют дислокации.

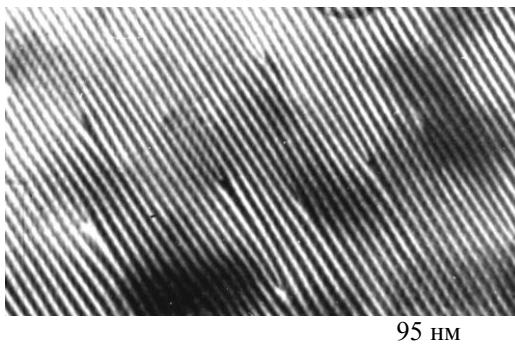


Рисунок 3.25 – Снимок двухслойного кристалла PbTe/PbTe с азимутальной разориентировкой, выявляющий наличие дислокаций в образце

3.4. Магнитный контраст (лоренцева микроскопия)

Магнитный контраст (см. рис. 3.1) обусловлен лоренцевым отклонением электронов и магнитным полем образца, содержащего магнитные домены. В магнитном поле с индукцией \mathbf{B} на частицу с зарядом q , движущуюся со скоростью \mathbf{v} , действует сила Лоренца $\mathbf{F} = q[\mathbf{v} \cdot \mathbf{B}]$, модуль которой $F = qvB \sin \alpha$, где α – угол между \mathbf{v} и \mathbf{B} . Поэтому при прохождении через слой вещества, содержащего магнитный домен, лорен-

цева сила будет вызывать отклонение пучка электронов на угол φ , как показано на рис. 3.26. Поскольку для данного рисунка скорость \mathbf{v} перпендикулярна индукции \mathbf{B} , то $F = qvB$. Эта сила сообщит заряду (электрону) с массой m ускорение $a = \frac{qvB}{m}$, которое вызовет появление тангенциальной компоненты скорости $v_\tau = a\Delta t$. Через кристаллы толщиной d электрон будет двигаться в течение времени $\Delta t = \frac{d}{v}$. За время Δt тангенциальная компонента скорости составит $v_\tau = a\Delta t = \frac{qBd}{m}$. Ввиду малости угла φ :

$$\varphi \approx \operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta v_\tau}{v} = \frac{qBd}{mv}. \quad (3.24)$$

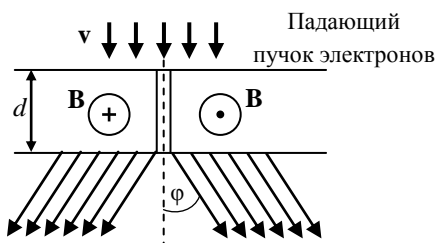


Рисунок 3.26 – Отклонение электронов полем 180-градусных магнитных доменов

При $B \approx 1,79$ Тл (индукция насыщения для Co), $v \approx 1,87 \cdot 10^8$ м·с⁻¹ (скорость электронов при 100 кэВ) и толщине пленки $d = 150$ нм согласно (3.26) отклонение φ составит $\sim 0,00025$ рад ($\sim 0,0145$ град), что значительно меньше типичного значения брэгговского угла. Однако такого отклонения достаточно для выявления магнитных доменов разными методами.

Метод дефокусировки (метод Френеля) состоит в том, что при наблюдении дефокусированного изображения фольги положение меж-

доменных стенок обнаруживается в виде темных (недостаток электронов) или светлых (избыток электронов) линий. На рис. 3.27 дано схематическое изображение сечения ферромагнитной пленки плоскостью рисунка. Пленка содержит смежные 180-градусные магнитные домены, в которых вектор намагниченности \mathbf{M} параллелен плоскости фольги и противоположен по направлению чередующихся доменов. Домены разделены стенками 1 и 2.

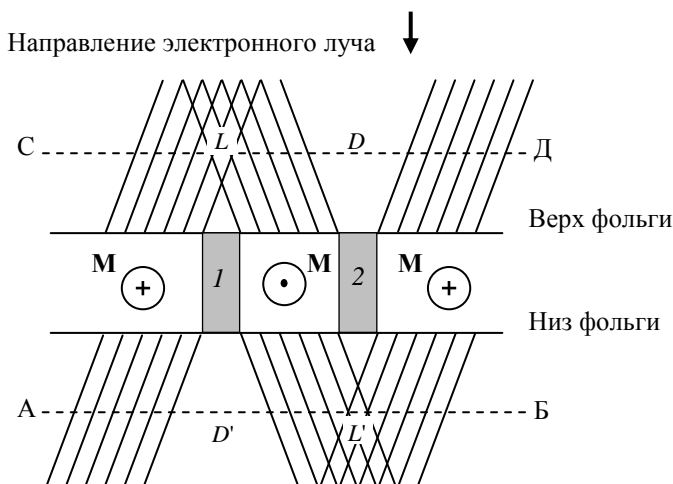


Рисунок 3.27 – Визуализация междоменных стенок методом дефокусировки изображения пленки, содержащей смежные 180-градусные магнитные домены

В случае недофокусировки с плоскостью изображения сопряжена плоскость СД. Междоменной стенке 1 будет соответствовать область избытка электронов L . Следовательно, на экране микроскопа стенка 1 будет светлой на сером фоне. Междоменной стенке 2 будет соответствовать область недостатка электронов D . Следовательно, на экране микроскопа стенка 2 будет темной на сером фоне. Аналогично в случае перефокусировки с плоскостью изображения сопряжена плоскость АБ. Междоменной стенке 1, дающей расходящиеся пучки, будет соответ-

ствовать область недостатка электронов D' и стенка 1 будет темной на сером фоне. Междоменной стенке 2 , дающей сходящиеся пучки, будет соответствовать область избытка электронов L' . Изображение стенки 2 будет содержать интерференционные полосы и в целом окажется светлым на сером фоне.

Метод смещения апертурной диафрагмы (метод Фуко) основан на использовании факта разделения чередующимися доменами электронного пучка на две части, распространяющимися под углом 2φ ($\sim 0,0005$ рад) друг к другу (рис. 3.28). Это вызывает на электронограмме расщепление дифракционных пятен, как для прямого, так и для дифрагированного пучка. Если закрыть один из пучков апертурной диафрагмой, то соответствующий домен будет темным на сером фоне. Светлым будет тот домен, изображение которого сформировано пучком, прошедшим через апертурную диафрагму (см. рис. 3.26).

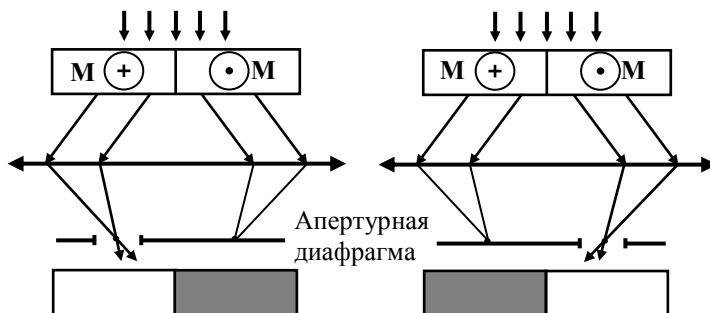


Рисунок 3.28 – Визуализация 180-градусных магнитных доменов методом смещения апертурной диафрагмы

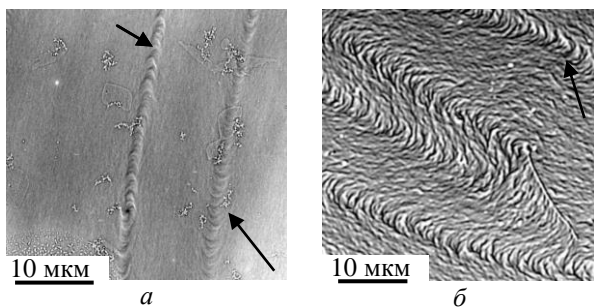
Магнитное поле объективной линзы может вызвать изменение магнитной структуры и даже намагнитить образец до насыщения. Минимизировать магнитное поле линзы в области образца можно следующими способами:

1. Проводить исследования с выключенной объективной линзой при малом увеличении, используя промежуточную и проекционную линзы (см. рис. 2.1).

2. Размещать образец на несколько миллиметров выше его стандартного положения в колонне микроскопа.

3. Использовать специальные полюсные наконечники объективной линзы, которые создают малые магнитные поля на образце.

Изображение магнитных доменов в пленке кобальта толщиной 3,2 нм (аморфно-кластерное состояние) и 4,6 нм (кристаллическое состояние) приведено на рис. 3.29, *а* и *б* соответственно. С целью сохранения магнитной структуры Со исследования проводили с выключенной объективной линзой. Домены разделены междоменными стенками (границами Нееля), которые на рисунке отмечены стрелками. Контраст в виде дужек внутри междоменных стенок обусловлен плавным разворотом намагниченности в плоскости, параллельной поверхности пленки.



- Рисунок 3.29 – Магнитные домены в слоях Со: толщина пленки 3,2 нм (*а*) и 4,6 нм (*б*). Стрелками отмечены междоменные стенки (границы Нееля). Изображение любезно предоставлено проф. Е.Н. Зубаревым из НТУ «ХПИ», кафедра физики металлов и полупроводников

При малой толщине пленки в середине доменов магнитный контраст отсутствует (рис. 3.29, *а*), что свидетельствует об однородности их намагниченности. С увеличением толщины и степени кристалличности пленки на изображении доменов появляется «рябь» намагниченности, связанная с малыми вариациями направления векторов намагниченности внутри доменов (рис. 3.29, *б*).

Контрольные вопросы

1. Назовите основные виды контраста электронно-микроскопического изображения.
2. Чем определяется фазовый (интерференционный) контраст электронно-микроскопического изображения?
3. В каком случае на изображении может присутствовать магнитный контраст?
4. Когда на изображении кристалла присутствуют полосы толщинных контуров?
5. Когда на изображении кристалла присутствуют полосы изгибных контуров?
6. Чем обусловлен деформационный контраст от несовершенных кристаллов?
7. Когда имеет место погасание контраста на изображении серии полных дислокаций в кристалле?
8. Какое изображение формируется при интерференции прямого и дифрагированного пучка с дифракционным вектором \mathbf{g}_{hkl} ?
9. Как ориентированы интерференционные полосы, когда через апертурную диафрагму проходят два дифрагированных пучка?
10. Поясните связь между порядком изображения дислокации n , дифракционным вектором \mathbf{g} и вектором Бюргерса \mathbf{b} .
11. В чем состоит отличие параллельного муарового узора от муарового узора вращения?
12. Чем обусловлен контраст электронно-микроскопического изображения магнитных доменов?

Литература

1. Хокс П. Электронная оптика и электронная микроскопия / П. Хокс. – Москва : Мир, 1974. – 319 с.
2. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций / С. Амелинкс. – Москва : Мир, 1968. – 440 с.
3. Структура і фізичні властивості твердого тіла: лабораторний практикум / О. Г. Алавердова и др. ; под ред. Л. С. Палатника. – Київ : Вища школа, 1992. – 311 с.
4. Электронномикроскопические изображения дислокаций и дефектов упаковки: справочное руководство / С. Н. Григоров и др. ; под ред. В. М. Косевича и Л. С. Палатника. – Москва : Наука, 1976. – 223 с.
5. Декорирование поверхности твердых тел / Г. И. Дистлер и др. – Москва : Наука, 1976. – 110 с.
6. Kolosov V. Yu. Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films / V. Yu. Kolosov, A. R. Thölén // Acta Mater., 2000. – V.48. – 1829–1840.

4. ФАЗОКОНТРАСТНЫЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ Sb_2S_3

Электронные микроскопы с разрешением не хуже 0,3–0,4 нм позволяют изучать структурные нарушения в тонких кристаллах непосредственно по изображению кристаллических плоскостей. Первые полосчатые изображения плоскостей кристаллической решетки фталоцианинов меди ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$) и платины ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{PtN}_8$) были получены Ментером в 1956 году. Когда апертурная диафрагма микроскопа пропускала отражения (000) и ($20\bar{1}$), то в плоскости изображения возникала интерференционная полосчатая картина с периодом $1,20 \pm 0,02$ нм. Ментер установил, что кристаллические решетки и дефекты в кристаллах можно «видеть». Им было экспериментально доказано существование дислокаций в кристаллах, которые проявлялись как обрывы строчечных изображений плоскостей решетки.

Прямое наблюдение процесса роста кристалла, начиная с начальной стадии возникновения монокристаллического зародыша, образования в нем дефектов структуры и границ зерен позволяет осуществить электронная микроскопия «in situ». В этом случае рост кристалла происходит в колонне микроскопа при непосредственном наблюдении исследователя. Объектом изучения служит обычно кристалл, растущий из паровой фазы на тонкой аморфной или кристаллической подложке. Наблюдение за ростом кристалла из аморфной фазы в тонкой пленке также можно изучать непосредственно в колонне микроскопа. Инициировать рост кристалла в аморфной матрице можно посредством нагрева образца электронным лучом.

Данный раздел посвящен применению электронно-микроскопического метода прямого разрешения решетки к изучению дефектной структуры кристаллов, растущих в аморфных пленках сульфида сурьмы (Sb_2S_3). Характерной особенностью кристаллизации аморфных пленок Sb_2S_3 (и других полупроводников, таких как Se, Sb, Sb_2Se_3) является

образование сферолитов. Растущий в аморфной матрице монокристаллический зародыш закономерно искажается: в нем появляются границы, разделяющие кристалл на вытянутые (ленточные) блоки, блоки разворачиваются, и на конечной стадии образуется сферолит – радиально-лучистый агрегат монокристалльных волокон или кристаллитов.

4.1. Вопросы методики

4.1.1. Получение и кристаллизация пленок

Сульфид сурьмы в кристаллическом состоянии имеет орторомбическую решетку с периодами $a = 1,123$ нм, $b = 1,131$ нм и $c = 0,384$ нм. Его структура построена из двойных лент $(Sb_4S_6)_n$ атомов Sb и S, вытянутых вдоль оси $[001]$. Для моделирования дефектов такую структуру представляли в виде паркетного узора (рис. 4.1). Проекция лент на плоскость (001) заключали в параллелограммы («паркетины») таким образом, чтобы между ними не было зазоров. Ориентированы «паркетины» по направлениям $[2\bar{1}0]$ и $[210]$.

Аморфные пленки Sb_2S_3 получали термическим испарением и конденсацией пара в вакууме на некристаллические углеродные пленки-подложки при комнатной температуре. Кристаллизацию осуществляли прогревом электронным пучком непосредственно в колонне микроскопа. В процессе кристаллизации монокристаллический зародыш Sb_2S_3 расщеплялся на разориентированные ленточные блоки, из которых в дальнейшем формировался сферолит.

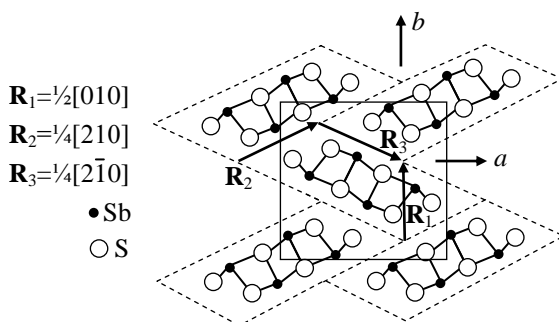


Рисунок 4.1 – Проекция на плоскость (001) кристаллической структуры Sb_2S_3

Блочная структура Sb_2S_3 показана на рис. 4.2, а. Границы между блоками – малоугловые. В большинстве случаев кристаллизация аморфной пленки протекает так, что ось c располагается параллельно плоскости пленки. При такой ориентировке были получены изображения плоскостей (110) и либо (100), (200), либо (010), (020). Ввиду близости периодов a и b строгое разделение плоскостей (100) и (010) удавалось провести не всегда.

Для получения кристаллов Sb_2S_3 , ориентированных осью c перпендикулярно подложке, проводили кристаллизацию аморфных пленок, на поверхности которых было нанесено небольшое количество золота. Пленка Sb_2S_3 с частицами золота показана на рис. 4.2, б. Ввиду большого числа центров кристаллизации в пленке Sb_2S_3 с частицами золота сферолитная кристаллизация не развивалась, а рос поликристаллический агрегат с аксиальной текстурой (см. рис. 4.2, б). Для отдельных кристаллов, ориентированных осью c перпендикулярно поверхности, было получено одновременное разрешение плоскостей (100), (010) и (110).

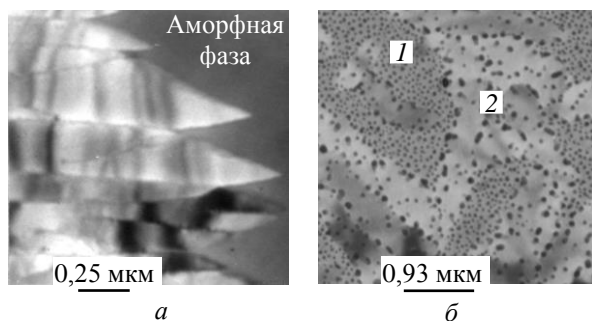


Рисунок 4.2 – Блочная структура кристалла Sb_2S_3 на стадии развития сферолита (а) и островковая пленка Sb_2S_3 с частицами золота (б):
 1 – аморфная пленка и частицы Au; 2 – кристаллы Sb_2S_3

4.1.2. Изображение плоскостей и дефокусировка объективной линзы микроскопа

Исследование структуры кристаллов при разрешении определенных систем кристаллических плоскостей проводили с использованием аксиального освещения объекта электронным пучком при ускоряющем напряжении 100 кВ. Такая методика позволяла просматривать весь закристаллизованный участок пленки на предмет разрешения решетки. Она не требовала постоянного изменения наклона освещения с целью выведения рефлексов (000) и (hkl) в симметричное положение относи-

тельно оптической оси системы при переходе от одного кристалла к другому. Рабочее увеличение микроскопа составляло ~ 200000 . При таком увеличении расстояние между строками изображения (010) и (110) плоскостей с учетом восьмикратного увеличения бинокулярного микроскопа составляло 1,8 и 1,3 мм соответственно. Компенсацию астигматизма объективной линзы проводили на свободных от Sb_2S_3 участках аморфной углеродной пленки-подложки так, чтобы на изображении отсутствовали размытия и ложные сверхструктуры. В случае точной фокусировки и скомпенсированного астигматизма структура аморфного углерода изображалась четкими точками с минимальным контрастом.

Полосчатый контраст от кристаллической решетки формируется за счет интерференции в плоскости промежуточного изображения объектива центрального и дифрагированных лучей. Объективная линза с коэффициентом сферической аберрации C_s , дефокусированная на величину Δf , вносит дополнительную разность фаз χ между прямым и дифрагированным лучами, определяемую соотношением:

$$\chi = -\frac{2\pi}{\lambda} \left(C_s \frac{\alpha_g^4}{4} - \Delta f \frac{\alpha_g^2}{2} \right), \quad (4.1)$$

где $\alpha_g = \lambda/d_{hkl}$ – угол между прямым лучом и лучом, дифрагированным на плоскостях с межплоскостным расстоянием d_{hkl} . В работе анализировали изображения решетки, полученные при трехлучевой и пятилучевой интерференции (рис. 4.3).

При трехлучевой интерференции апертурная диафрагма могла пропускать следующие варианты электронных лучей:

1. (000), (010), (0-10).
2. (000), (100), (-100).
3. (000), (110), (-100).

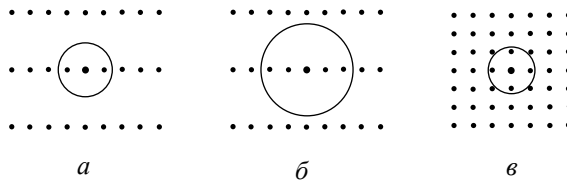


Рисунок 4.3 – Положение апертурной диафрагмы при работе с разрешением кристаллической решетки при трех- и пятилучевой интерференции: *а* – трехлучевая интерференция с использованием систематических отражений $-\mathbf{g}, 0, \mathbf{g}$; *б* – пятилучевая интерференция с использованием систематических отражений $-2\mathbf{g}, -\mathbf{g}, 0, \mathbf{g}, 2\mathbf{g}$; *в* – пятилучевая интерференция отражений $(000), (100), (010), (-100), (0-10)$.

В приближении слабофазного объекта для тонких кристаллов, когда $\Phi_g \ll \Phi_0$, изображение определяется интерференцией нулевого и дифрагированного лучей, а не интерференцией дифрагированных лучей. В этом случае расстояние между полосами, соответствующими изображению плоскостей решетки (hkl) , равно $|\mathbf{g}_{hkl}|^{-1}$. Контраст изображения K задается соотношением

$$K = \frac{4\Phi_0\Phi_g}{\Phi_0^2 + 4\Phi_g^2} (-\sin \chi). \quad (4.2)$$

Выражение (4.2) указывает на непосредственную связь контраста строчечных изображений решетки с параметрами микроскопа C_s и Δf . Функция $-\sin \chi$ называется передаточной функцией фазового контраста и характеризует качество изображения деталей объекта. Максимальный контраст реализуется в том случае, когда передаточная функция $-\sin \chi = \pm 1$. Так, при интерференции трех пучков $\mathbf{g}_{010}, \mathbf{g}_{000}$ и \mathbf{g}_{0-10} (вариант 1) период строчечных изображений равнялся периоду идентичности кристалла $b = 1,131$ нм.

Использование систематических отражений $-2\mathbf{g}, -\mathbf{g}, 0, \mathbf{g}, 2\mathbf{g}$ при пятилучевой интерференции (вариант 2, рис. 4.3, б) позволяло получать изображение плоскостей (010) и (020) с периодом 1,131 нм и 0,565 нм

соответственно. Случай пятилучевой интерференции, когда апертурная диафрагма пропускает \mathbf{g}_{000} и две пары взаимно перпендикулярных рефлексов $\pm\mathbf{g}_{100}$ и $\pm\mathbf{g}_{010}$ (вариант 2), соответствует рис. 4.3, в. Ось [001] кристалла Sb_2S_3 в этом случае располагается перпендикулярно плоскости пленки. В пренебрежении интерференцией между дифрагированными пучками и при оптимальной дефокусировке объективной линзы интерференционная картина представляет наложение двух взаимно перпендикулярных систем линий с периодами $d_1 = |\mathbf{g}_{100}|^{-1}$ и $d_2 = |\mathbf{g}_{010}|^{-1}$. Точки пересечения интерференционных полос соответствуют проекции узловой ячейки Sb_2S_3 на плоскость (001).

Контраст изображения плоскостей решетки максимален, если передаточная функция (4.1) равна ± 1 , что имеет место, когда

$$-\frac{2\pi}{\lambda} \left(C_s \frac{\alpha_g^4}{4} - \Delta f \frac{\alpha_g^2}{2} \right) = (2n-1) \frac{\pi}{2}, \quad (4.3)$$

где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Для нечетных n передаточная функция равна -1 , что соответствует “нормальному” контрасту, когда положения атомных плоскостей соответствуют темные строки. При четных n передаточная функция равна 1 и положения атомных плоскостей соответствуют светлые строки изображения. Выражение (4.3) позволяет построить семейство кривых, показывающих, при каких дефокусировках какие плоскости будут изображаться контрастно:

$$\Delta f = \frac{C_s \lambda^2}{2d^2} + (2n-1) \frac{d^2}{2\lambda^2}. \quad (4.4)$$

На рис. 4.4 такое семейство кривых построено для $C_s = 2,2$ мм и $\lambda = 0,0037$ нм, используемых в данной работе. Для визуализации плоскостей с межплоскостным расстоянием $0,5\text{--}1,2$ нм оптимальной является кривая, соответствующая $n = 1$, поскольку в этом случае нормальный контраст реализуется при минимальной дефокусировке, обеспечивающей достаточную резкость изображения. Для максимального контраста плоскостей с межплоскостным расстоянием $d_{020} = 0,565$ нм требуется дефокусировка $\Delta f = 90$ нм, а для плоскостей с межплоскостным расстоя-

янием $d_{010} = 1,131$ нм требуется дефокусировка $\Delta f = 180$ нм. Рабочая дефокусировка $\Delta f = 110$ нм позволяла наблюдать контрастное изображение плоскостей с межплоскостным расстоянием от 0,5 до 1,2 нм.

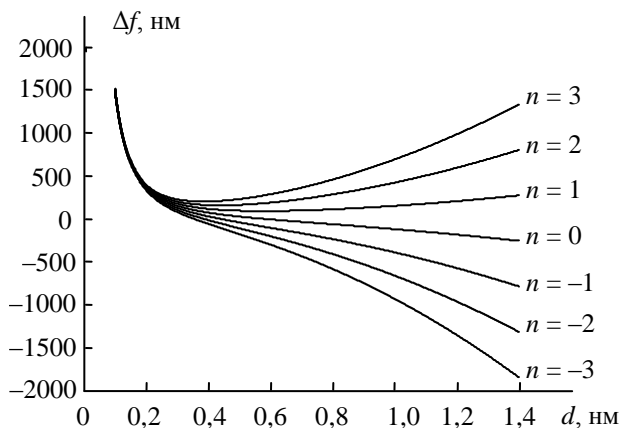


Рисунок 4.4 – Семейство кривых, отражающих зависимость дефокусировки Δf от межплоскостного расстояния d , соответствующей контрастному изображению плоскостей кристаллической решетки. Нормальный («темный») контраст соответствует нечетным значениям n

Передаточные функции фазового контраста ($-\sin\chi$), рассчитанные согласно (4.1) для дефокусировок $\Delta f = 90, 110$ и 180 нм, показаны на рис. 4.5. Кривые построены для $C_s = 2,2$ мм и $\lambda = 0,0037$ нм. Анализ хода кривых показывает, что ослабление контраста имеет место для периодов $d \leq 0,37$ нм (т.е. $\alpha_g \geq 0,01$). Рабочая дефокусировка $\Delta f = 110$ нм соответствует верному изображению кристаллических плоскостей с межплоскостным расстоянием в интервале 0,4–1,2 нм. Дополнительную (тонкую) подфокусировку проводили визуально после получения изображения кристаллической решетки на экране микроскопа. Экспериментальные изображения некоторых плоскостей кристаллической решетки Sb_2S_3 при дефокусировках объектива, близких к оптимальным, показаны на рис. 4.6.

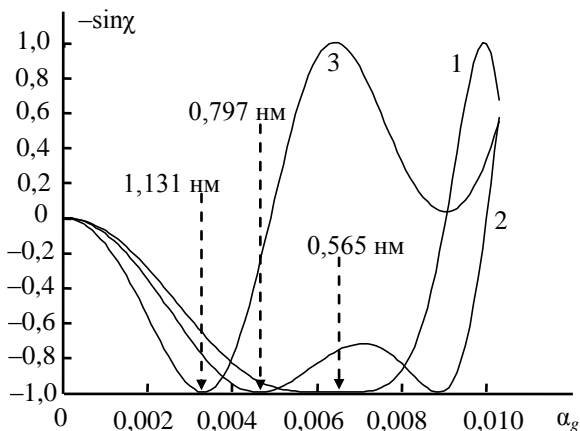


Рисунок 4.5 – Передаточные функции фазового контраста ($-\sin\chi$), построенные для ряда дефокусировок объектива Δf . Кривая 1 построена для $\Delta f = 90$ нм; 2 – для $\Delta f = 110$ нм; 3 – для $\Delta f = 180$ нм

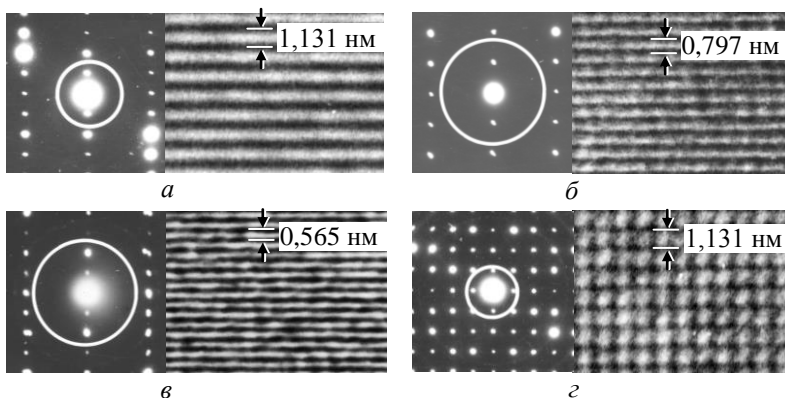


Рисунок 4.6 – Изображения плоскостей кристаллической решетки Sb_2S_3 : 010 (а), 110 (б), 020 (в), а также одновременно 010 и 100 (г). В левой части каждого снимка приведена картина микродифракции с изображением положения апертурной диафрагмы

4.2. Дефекты упаковки в кристаллах Sb_2S_3

С использованием «паркетного» представления структуры (см. рис. 4.1), было проведено моделирование дефектов упаковки в кристаллах Sb_2S_3 . Смещения $\mathbf{R}_1 = \frac{1}{2}[010]$, $\mathbf{R}_2 = \frac{1}{4}[210]$ и $\mathbf{R}_3 = \frac{1}{4}[2\bar{1}0]$ не разрушают ленточную структуру и обеспечивают контакт “паркетин” без зазоров. Они нарушают порядок укладки лент и создают дефекты упаковки. Они могут возникать как ошибки роста при внедрении или вычитании структурных лент $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$.

Для анализа изображений дефектов упаковки при прямом разрешении кристаллической решетки Sb_2S_3 была составлена табл. 4.1 значений порядков изображений $n = \mathbf{gR}$ (или равных им порядков изображений дислокации $n = \mathbf{gb}$, где \mathbf{b} есть вектор Бюргерса частичной дислокации, замыкающей дефект упаковки). При $n = 0$ ни дислокация, ни дефект упаковки на изображении не обнаруживаются. Значение n (дробное или целое) соответствует сдвигу линий, выраженному в единицах расстояния между этими линиями, на данном дефекте. Если $n = 1$, то частичная дислокация изображается лишней полулинией, а примыкающий к ней дефект упаковки не виден, так как по плоскости этого дефекта происходит сдвиг точно на один период наблюдаемой интерференционной картины.

Таблица 4.1 – Значения $n = \mathbf{gR}$

R	g					
	100	010	200	020	110	$1\bar{1}0$
$\frac{1}{2}[010]$	0	$\frac{1}{2}$	0	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$\frac{1}{4}[210]$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
$\frac{1}{4}[2\bar{1}0]$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

На рис. 4.7 показаны дефекты упаковки в кристаллах Sb_2S_3 , ориентированных осью c перпендикулярно подложке (т.е. перпендикулярно плоскости рисунка). Дефекты упаковки являются плоскими, составлены из

отдельных участков, ориентированных по определенным кристаллографическим плоскостям, расположенным перпендикулярно поверхности пленки. На участках 1–2 (рис. 4.7, *a*) плоскость залегания дефекта (110), линии (010) сдвинуты на 0,5 периода, сдвиг линий (100) не наблюдается. Следовательно, согласно табл. 4.1, это дефект с вектором сдвига $\mathbf{R} = \frac{1}{2}[010]$. Участки 2–3–4 – тот же дефект с плоскостями залегания (010) и $(\bar{1}10)$. На участках 3–4 величина сдвига несколько отличается от половины периода, что может быть обусловлено локальными изменениями дифракционных условий. Внизу микрофотографии слева дано паркетное представление дефекта упаковки в кристалле Sb_2S_3 с вектором смещения $\mathbf{R}_1 = \frac{1}{2}[010]$.

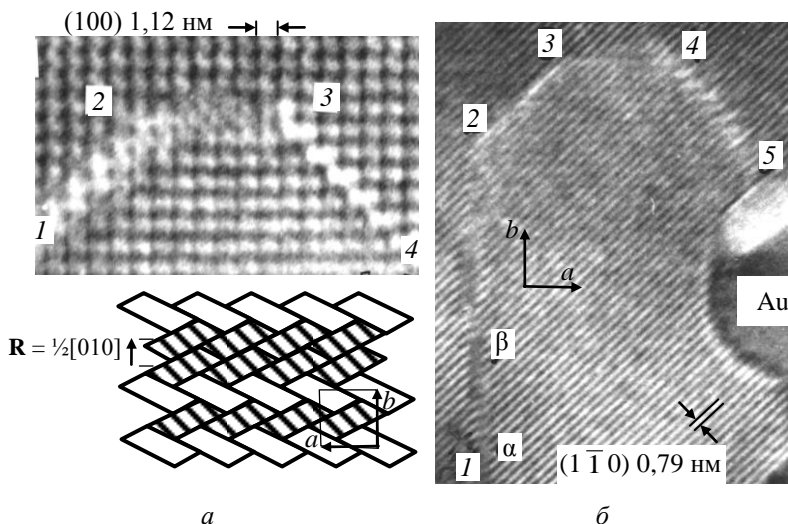


Рисунок 4.7 – Дефекты упаковки в пленках Sb_2S_3 . Снимки с разрешением плоскостей (100), (010) (*a*) и $(1\bar{1}0)$ (*б*). В левом нижнем углу дано паркетное представление дефекта упаковки с вектором смещения $\mathbf{R}_1 = \frac{1}{2}[010]$

На рис. 4.7, *б* контуром 1–2–3–4–5 показан профиль дефекта упаковки, состоящего из плоских участков, ориентированных почти перпендикулярно подложке и располагающихся в плоскостях типа $\{100\}$ и

{110}. Линии, соответствующие изображению плоскостей $(1\bar{1}0)$, при пересечении с плоскостями дефекта упаковки претерпевают сдвиг на половину периода, что соответствует $\mathbf{R} = \frac{1}{2}\langle 010 \rangle$. На участках 1–2 и 4–5 плоскости дефекта упаковки слегка наклонены, что приводит к появлению контраста в виде изогнутых или переплетающихся интерференционных полос, соответствующих плоскостям (110). На участке $\alpha - \beta$ виден ступенчатый излом плоскости дефекта упаковки. Представленные данные на рис. 4.7 подтверждают эффективность паркетного моделирования дефектов упаковки в кристаллах Sb_2S_3 .

На рис. 4.8 приведены изображения дефектов упаковки, сформированные отражениями (010) в пленке с ориентацией оси c параллельно поверхности. На рис. 4.8, *a* показан дефект 1–3–4–2 с дугообразными очертаниями. Построение на снимке контура, эквивалентного контуру Бюргерса, приводит к следующему результату. Между пунктирными стрелками выше точек 1 и 2 располагается 25 темных полос; между теми же светлыми линиями возле точек 3 и 4 – такое же количество темных полос. В то же время видно, что в точках 1 и 2 расположены выходы дислокаций, дающих смещение линий (010) на 0,5 периода, т.е. имеющих вектор Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[010]$. Это дислокации разных знаков, поэтому суммарный сдвиг решетки вне их равен нулю. Рис. 4.8, *a* расшифровывается как дислокационная конструкция, имеющая два выхода (1 и 2) на одну поверхность пленки и два выхода (3 и 4) на противоположную.

Поскольку каждая дислокация является частичной, между ними должен располагаться дефект упаковки с вектором сдвига $\mathbf{R} = \frac{1}{2}[010]$, идущий в кристалле наклонно. На изображении дефекта должно происходить смещение линий (010) на 0,5 периода. Такое смещение действительно наблюдается внутри полупетли 1–3–4–2. Вследствие деформации решетки внутри полупетли происходит переход к отражению (020), имеющему вдвое меньший период, чем (010). Важной особенностью рис. 4.8, *a* является то, что изображенный на нем дефект упаковки не лежит в плоскости с малыми индексами.

Характерной особенностью дефектов упаковки в Sb_2S_3 является то, что они легко меняют плоскость залегания и могут быть неплоскими; в этом отношении они ведут себя как антифазные границы. На рис. 4.8, *б* показан криволинейный дефект упаковки 1–2, изображение которого сформировано в результате интерференции отражений (000) и (010). Поверхность дефекта ориентирована перпендикулярно плоскости пленки. В точках 1 и 2 располагаются частичные дислокации одного знака, замыкающие этот дефект. Они имеют вектор Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[010]$. Дефект упаковки имеет ступенчатое строение. Прямолинейные участки изображаются светлыми полосами, параллельными плоскостям (010). Появление светлых полос объясняется тем, что дефект приводит к смещению полос (010) на 0,5 периода параллельно самим себе; в результате между темными полосами возникает светлый просвет.

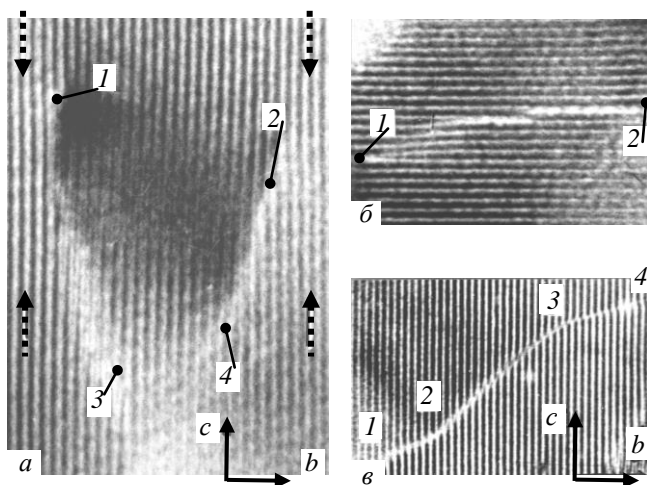


Рисунок 4.8 – Дефекты упаковки в кристаллах Sb_2S_3 , ориентированных осью c параллельно поверхности пленки: дефект с вектором сдвига $\mathbf{R} = \frac{1}{2}[010]$, идущий в кристалле наклонно (*а*); криволинейный дефект упаковки 1–2, изображение которого сформировано интерференцией отражений (000) и (010) (*б*); дефект с вектором сдвига $\mathbf{R} = \frac{1}{4}\langle 210 \rangle$ (*в*)

Дефект упаковки, создающий сдвиг линий (010) на 0,25 периода, показан на рис. 4.8, *в*. Согласно табл. 4.1 дефект создает сдвиг $\mathbf{R} = \frac{1}{4}\langle 210 \rangle$. Профиль дефекта создает ломаную линию, отвечающую следам плоскостей (01 $\bar{1}$) на участках 1–2 и 3–4 и (03 $\bar{1}$) на участке 2–3.

4.3. Границы зерен в кристаллах Sb_2S_3

4.3.1. Малоугловые границы

Начальная стадия сферолитного роста кристаллов Sb_2S_3 состоит в разбиении монокристаллического зародыша на серию разориентированных ленточных блоков, разделенных малоугловыми границами (рис. 4.2, *а*). Методом прямого разрешения кристаллической решетки было установлено существование двух типов малоугловых границ наклона, разделяющих ленточные блоки сферолитов по плоскостям спайности (010). На границах с расходящимся веером плоскостей спайности по отношению к направлению скорости роста волокон V разориентировка решетки осуществляется путем расхождения лент $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$, как показано на схеме рис. 4.9, *а*. Разориентировка решетки на границе второго типа – со сходящимся веером плоскостей спайности происходит путем сближения лент $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$ по отношению к направлению V , как показано на рис. 4.9, *б*.

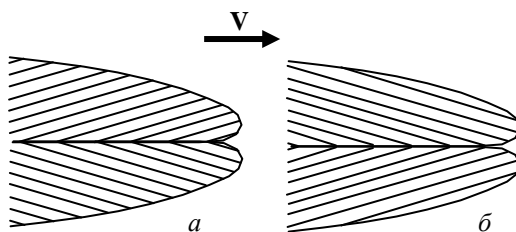


Рисунок 4.9 – Схема границ с расходящимся (*а*) и сходящимся (*б*) веером плоскостей спайности в сферолитах Sb_2S_3

Пример границы с расходящимся веером плоскостей спайности показан на рис. 4.10, *a*. Угол разориентировки решетки θ между блоками здесь составляет $\sim 1,3^\circ$. В обоих блоках выявлены следы плоскостей (010) Sb_2S_3 . На границе чередуются совершенные участки и деформированные участки с сильным деформационным контрастом. Дефектные участки располагаются внутри полосы шириной ~ 20 нм и отстоят друг от друга на расстоянии ~ 57 нм.

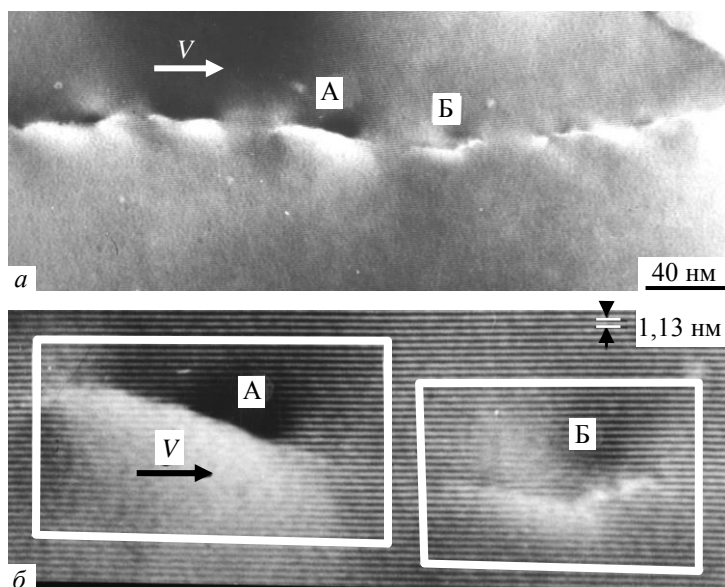


Рисунок 4.10 – Граница между ленточными блоками Sb_2S_3 с расходящимся веером плоскостей: искаженные участки, разделенные промежутками с совершенной кристаллической структурой (*a*); увеличенное изображение областей А и Б (*б*). Стрелкой *V* отмечено направление движения фронта кристаллизации. Контуры, аналогичные контурам Бюргерса, охватывающие искаженные области, показывают, что число входящих следов (010) плоскостей на единицу меньше числа исходящих в направлении *V*

Увеличенное изображение участков А и Б дано на рис. 4.10, б. Построение контура, аналогичного контуру Бюргерса вокруг каждого из участков, показало, что число следов плоскостей (010), входящих в контур, на единицу меньше числа следов плоскостей (010), исходящих из контура. Это означает, что компонента вектора Бюргерса в плоскости (100) Sb_2S_3 равна $[010]$. Такими дислокациями могут быть либо полные дислокации $\mathbf{b} = [110]$ и $[010]$, либо частичные дислокации одного знака $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[010]$, связанные дефектом упаковки. В любом случае согласно соотношению, связывающему расстояние между дислокациями h , θ и b

$$h = \frac{b}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (4.5)$$

при $b = 1,13$ нм и $\theta \approx 1,3^\circ$ значение $h \approx 50$ нм удовлетворительно согласуется с измеренным средним значением $h \approx 57$ нм. Многочисленное образование таких границ с расходящимся веером плоскостей в конечном итоге приводит к превращению кристалла в сферолит.

Граница наклона со сходящимся веером плоскостей спайности (010) показана на рис. 4.11. Угол разориентировки решетки $\theta \sim 2,7^\circ$. Граница представлена парами частичных дислокаций, связанных между собой дефектами упаковки. Измеренная по смещению плоскостей (020) компонента вектора Бюргерса дислокаций равна $\frac{1}{2}[010]$. Модельный анализ, проведенный на основе паркетного представления структуры Sb_2S_3 (см. рис. 4.1) показал, что вектор \mathbf{b} , дающий смещение в позицию дефекта упаковки, может быть равен $\frac{1}{2}[010]$, $\frac{1}{2}[210]$ и $\frac{1}{4}[210]$. Изображение с одной системой плоскостей решетки не позволяет определить вектор Бюргерса, а только его компоненту в плоскости (100), равную 0,565 нм. Согласно соотношению (4.5) при $\theta \approx 2,7^\circ$ расстояние между дислокациями $h \approx 12$ нм, что удовлетворительно согласуется с измеренным средним значением $h \approx 11$ нм.

На рис. 4.12 показана малоугловая граница с зигзагообразным профилем $A-B$. Она разделяет ленточные блоки сферолита и тянется до

фронта кристаллизации. От границы в обе стороны распространяются почти прямолинейные строчечные линии D , которые обрываются внутри блоков. Расстояние между ними коррелирует с периодами изломов на основной границе AB . Судя по контрасту, строчечные линии D являются зонами скопления примесей.

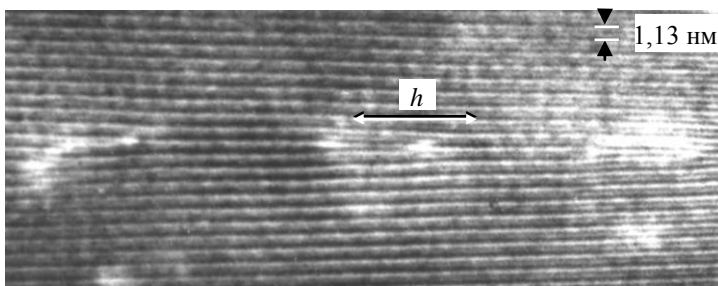


Рисунок 4.11 – Граница наклона, разделяющая ленточные блоки Sb_2S_3 со сходящимся веером плоскостей (010): частичные дислокации, связанные в пары дефектами упаковки

Снимок одного из зубчатых участков границы с разрешением плоскостей (020) приведен на рис. 4.12, б. На границе AB происходит изменение ориентировки, что видно по изменению дифракционных условий для разрешения плоскостей (020), а также по смещению экстинкционного контура K (рис. 4.12, а) при переходе через границу. В некоторых местах на зигзагообразной границе выявляются эффекты деформационного дислокационного контраста (стрелка на рис. 4.12, а).

Совокупность приведенных данных свидетельствует о том, что граница AB является малоугловой границей кручения с осью поворота [001]. Такая граница состоит из винтовых дислокаций, одна система которых ориентирована своими линиями и вектором Бюргерса перпендикулярно плоскости пленки. Эти дислокации не вызывают изменения числа плоскостей (020); винтовой поворот не создает также изгиба изображений плоскостей (020) при переходе через границу. Вторая ор-

тогональная система винтовых дислокаций при малой толщине пленки вообще не возникает.

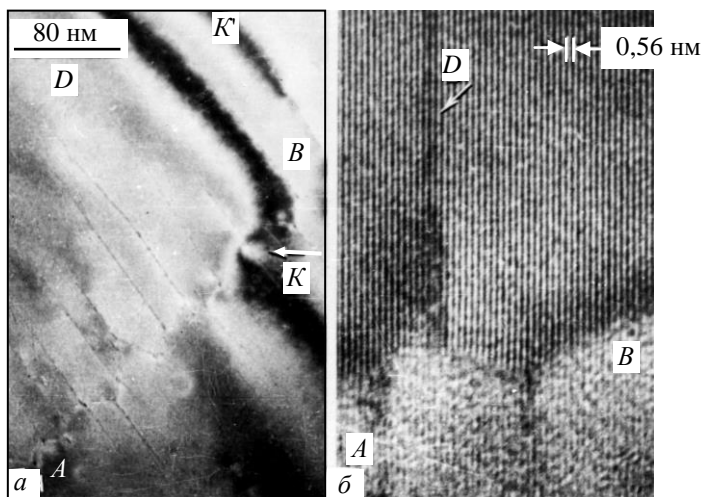


Рисунок 4.12 – Винтовая граница AB с осью вращения $[010]$ в пленке, ориентированной осью c параллельно поверхности (a) и увеличенное изображение этого участка с разрешением плоскостей (020) (b)

4.3.2. Высокоугловые границы

Симметричная граница наклона в пленке, ориентированной осью c параллельно поверхности, показана на рис. 4.13, a . Изображение сформировано отражениями (020) и (010) . На этой границе с углом поворота $\sim 20^\circ$ вокруг оси $[100]$ (перпендикулярной плоскости рисунка), наблюдается стыковка зерен Sb_2S_3 «плоскость в плоскость». Такая ситуация имеет место при равенстве проекций на плоскость границы отражающих векторов \mathbf{g}_1 и \mathbf{g}_2 в обоих зернах. Число плоскостей, оканчивающихся на профиле границы, одинаково с обеих сторон на всем протяжении границы.

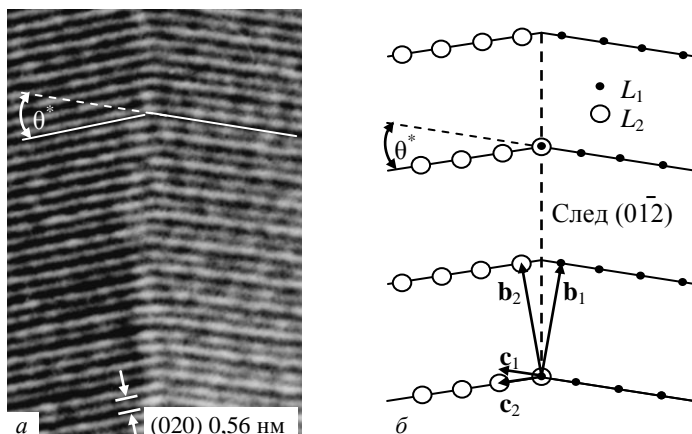


Рисунок 4.13 – Симметричная высокоугловая граница наклона в Sb_2S_3 : изображение при разрешении плоскостей (020) решетки (а) и модель границы с помощью узловых решеток L_1 и L_2 (б)

При замене сложной структуры Sb_2S_3 (см. рис. 4.1) геометрической решеткой с узлами в вершинах орторомбической ячейки и в центрах больших граней можно рассчитать углы поворота θ^* , отвечающие позициям совпадающих узлов, по формуле

$$\theta^* = 2 \arctg \left(\frac{n_1 c}{n_2 b} \right), \quad (4.6)$$

где n_1 и n_2 есть целые числа, а c и b – периоды решетки. Несколько значений θ^* , вычисленные по формуле (4.6), приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Значения углов поворота θ^* , отвечающих позициям совпадающих узлов

n_1	1	1	1	1	2	2
n_2	1	2	3	4	1	3
θ^* , град.	37,5	19,3	12,9	9,7	68,4	25,5

При $n_1 = 1$ и $n_2 = 2$ угол $\theta^* = 19,3^\circ$, что удовлетворительно согласуется с измеренным углом на рис. 4.13, а и является подтверждением

того, что концепция границ совпадающих узлов применима к высокоугловым границам Sb_2S_3 .

На рис. 4.14, *а* показана высокоугловая граница, строение которой согласуется с концепцией границ совпадающих узлов. Слева от границы ABCD получено разрешение плоскостей (020), справа – (020) и (010) одновременно. Угол поворота плоскостей (010) на границе равен $\sim 38^\circ$ (или $\sim 142^\circ$), что согласно табл. 4.2 достаточно близко к $\theta^* = 37,5^\circ$ при $n_1 = 1$ и $n_2 = 1$. Граница состоит из трех линейных участков. Центральный BC занимает позицию симметричной границы. Боковые участки AB и CD – несимметричные границы, которые идут параллельно оси c (структурным лентам Sb_2S_3) в одном или другом зерне. Модель такой границы представлена на рис. 4.14, *б*. Из модели видно, что ломаный контур границы отвечает такому ее расположению, при котором она содержит наибольшее количество совпадающих узлов.

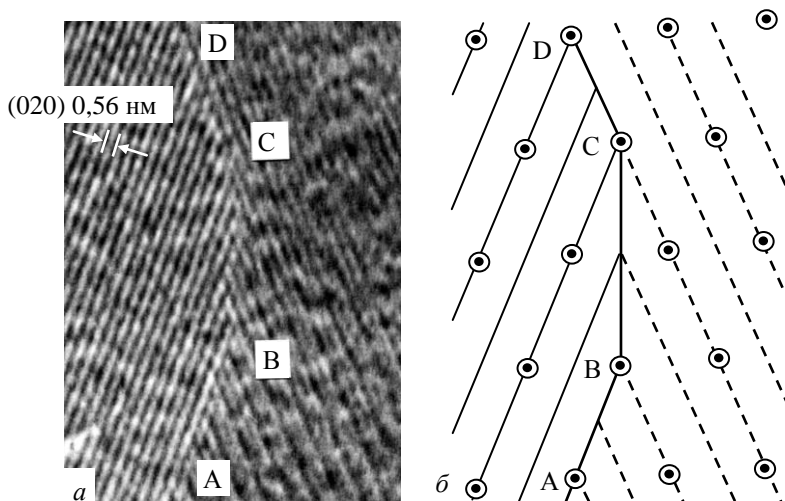


Рисунок 4.14 – Граница наклона, участок BC которой занимает симметричную позицию, а участки AB и CD – несимметричные позиции: изображение при разрешении плоскостей (010) и (020) решетки (*а*) и модель границы (*б*).

Позиции совпадающих узлов отмечены кружком с точкой

Высокоугловая граница ABCDE и картина микродифракции от правого зерна показаны на рис. 4.15, *a* и *б* соответственно. На изображении правого кристалла разрешены плоскости (020). Изображение левого кристалла содержит наложение интерференционных полос (010) и (020). Ось *c* ориентирована параллельно плоскости пленки.

Анализ микрофотографии дал следующие результаты. Угол поворота θ_1 плоскости (010) в точке А равен $26,0^\circ$; он практически не меняется на участке ABC. В окрестности точки С происходит скачкообразное изменение угла до величины $\theta_2 = 20,1^\circ$, который сохраняется на всем участке CDE. Участки AB и DE занимают позиции, соответствующие симметричным границам. Участок BCD отвечает несимметричной ориентировке границы. Расчетные углы $19,3^\circ$ и $25,5^\circ$ согласно (4.6) (табл. 4.2) удовлетворительно согласуются с измеренными на рис. 4.15 θ_1 и θ_2 . Особенностью этой границы является то, что изменение угла разориентировки на ней происходит скачком. Скачкообразное изменение ориентировки осуществляется за счет малоугловой границы CF, угол поворота плоскостей (020) на которой составляет $\sim 5^\circ$, что примерно равно разности $\theta_1 - \theta_2$. На снимке стрелками отмечены решеточные дислокации, формирующие границу. Выявляемая компонента вектора Бюргерса дислокаций равна $\frac{1}{2}[010]$.

Проведенные электронно-микроскопические исследования с применением метода наблюдения плоскостей кристаллической решетки позволяют заключить, что многие границы, возникающие при кристаллизации аморфных пленок Sb_2S_3 , вписываются в концепцию совпадающих узлов, моделируемых на основе узловых решеток. Вместе с тем анализ зернограницных разориентировок на приведенных и многих других снимках показывает, что не существует строгого запрета на образование границ, имеющих произвольное расположение.

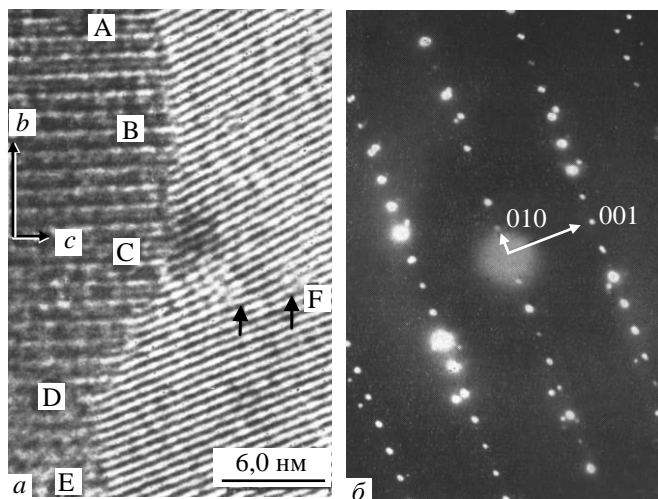


Рисунок 4.15 – Изображение высокоугловой границы наклона в Sb_2S_3 , сформированное отражениями (010) и (020) (а) и картина микродифракции от правого зерна (б). Угол поворота на границе изменяется скачком от ~ 26 до $\sim 20^\circ$

Контрольные вопросы

1. Какого вещества полосчатые изображения плоскостей кристаллической решетки были получены впервые?
2. Как осуществляется кристаллизация аморфной пленки в колонне микроскопа (методика «in situ»)?
3. От чего зависит дополнительная разность фаз χ между прямым и дифрагированным лучами, вносимая объективной линзой?
4. Как влияет передаточная функция фазового контраста на качество строчечных изображений решетки кристалла?
5. При каком значении порядка изображения n ни дислокация, ни дефект упаковки на электронно-микроскопическом изображении не обнаруживаются?
6. Как по данным прямого разрешения кристаллической решетки устроена граница наклона, разделяющая ленточные блоки сферолита Sb_2S_3 со сходящимся веером плоскостей (010)?
7. Как соотносятся в обоих зернах проекции отражающих векторов \mathbf{g}_1 и \mathbf{g}_2 на плоскость симметричной границы наклона, если на изображении наблюдается стыковка зерен «плоскость в плоскость»?

Литература

1. Спенс Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения / Дж. Спенс. – Москва: Наука, 1986. – 320 с.
2. Пилянкевич А. Н. Электронные микроскопы / А. Н. Пилянкевич, А. М. Климовицкий. – Киев : Техника, 1976. – 165 с.
3. Структура межкристаллитных и межфазных границ / В. М. Косевич и др. – Москва : Металлургия, 1980. – 256 с.
4. Сокол А. А. Дефектная структура кристаллов Sb_2S_3 по данным прямого разрешения решетки / А. А. Сокол, В. М. Косевич, А. Г. Багмут // Рост кристаллов. – Москва : Наука, 1980. – Т. 13. – С. 280–288.
5. Косевич В. М. Исследование дефектной структуры пленок Sb_2S_3 в электронно-микроскопическом режиме разрешения кристаллической решетки / В. М. Косевич, А. А. Сокол, А. Г. Багмут // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977. – Т. 41, № 11. – С. 2307–2309.
6. Menter J. M. The direct study by electron microscopy of crystal lattices and their imperfections / J. M. Menter // Proc. Roy. Soc. London, 1956. – A 236. – P. 119–135.

5. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ «IN SITU»

5.1. Объемные изменения при фазовых превращениях

Фазовый переход (фазовое превращение) – скачкообразное изменение физических свойств при непрерывном изменении внешних параметров. Различают фазовые переходы двух родов. При фазовом переходе I рода скачком меняются такие термодинамические характеристики вещества, как плотность, концентрация компонентов и др. Это широко распространенное в природе явление. К фазовым переходам I рода относятся: испарение и конденсация, плавление и затвердевание, сублимация и конденсация в твердую фазу. Некоторые структурные переходы в твердых телах также являются фазовыми превращениями I рода, например, образование мартенсита в сплаве Fe–C. В чистых сверхпроводниках достаточно сильное магнитное поле вызывает фазовое превращение I рода из сверхпроводящего в нормальное состояние. При фазовом переходе I рода в единице массы вещества выделяется или поглощается определенное количество теплоты, называемое теплотой фазового перехода.

Для фазовых переходов II рода характерно отсутствие скачкообразного изменения плотности вещества, концентрации компонентов, теплоты перехода. К фазовым переходам II рода относятся: переход парамагнетик – ферромагнетик, сопровождаемый появлением макроскопического магнитного момента; переход парамагнетик – антиферромагнетик, сопровождаемый появлением антиферромагнитного упорядочения; переход ^3He и ^4He в сверхтекучее состояние и т. д.

Фазовый переход вещества из аморфного в кристаллическое состояние, т.е. кристаллизация, относится к фазовым переходам I рода. В результате кристаллизации происходит выделение теплоты фазового перехода (теплоты кристаллизации) и скачкообразное изменение плот-

ности вещества на величину $\Delta\rho$, равную $\rho_c - \rho_a$, где ρ_c и ρ_a – плотность вещества в кристаллическом и аморфном состояниях соответственно.

5.1.1. Определение относительного изменения плотности вещества

Относительное изменение плотности вещества при кристаллизации η определяется как:

$$\eta = \frac{\Delta\rho}{\rho_a} = \frac{\rho_c - \rho_a}{\rho_a}. \quad (5.1)$$

Выделим в аморфном образце параллелепипед со сторонами X_a , Y_a и Z_a , внутри которого сосредоточена масса вещества, равная m (рис. 5.1).

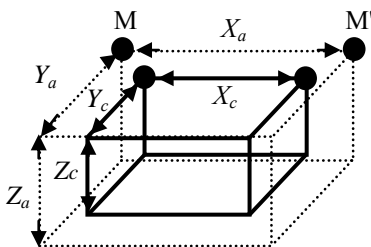


Рисунок 5.1 – К методике электронно-микроскопического определения относительного изменения плотности при кристаллизации вещества

Тогда плотность аморфного вещества $\rho_a = \frac{m}{X_a Y_a Z_a}$. После кристалли-

зации образца эта же масса m будет расположена внутри параллелепипеда со сторонами X_c , Y_c и Z_c . Плотность кристаллического вещества

$\rho_c = \frac{m}{X_c Y_c Z_c}$. Подставив ρ_a и ρ_c в (5.1), получим:

$$\eta = \frac{X_a Y_a Z_a}{X_c Y_c Z_c} - 1. \quad (5.2)$$

В аморфном состоянии вещество является изотропным, поскольку отсутствует дальний порядок. В кристаллическом состоянии вещество анизотропное. Однако в случае мелкокристаллического вещества этой анизотропией можно пренебречь. Поэтому с достаточной степенью точности можно считать, что $\frac{X_a}{X_c} = \frac{Y_a}{Y_c} = \frac{Z_a}{Z_c}$. С учетом последнего выражение (5.2) приобретает окончательный вид:

$$\eta = \left(\frac{X_a}{X_c} \right)^3 - 1. \quad (5.3)$$

Выражение (5.3) является ключевым при определении относительного изменения плотности вещества методом электронной микроскопии «in situ». Для того чтобы определить η , необходимо сделать две электронно-микроскопические фотографии одного и того же участка пленки до и после кристаллизации (рис. 5.2). После этого надо измерить расстояния X_a и X_c между фиксированными метками, жестко связанными с образцом. Если пленка получена методом импульсного лазерного осаждения, то в качестве меток удобно использовать затвердевшие микрокапли расплава (так называемый «брызговой эффект»). Микрокапли жестко связаны с пленкой. Поэтому изменение расстояния между ними в результате кристаллизации обусловлено не движением микрокапель относительно пленки, а изменением плотности самой пленки. На рис. 5.1 и 5.2 такие метки обозначены как М и М'. Величину η можно определить, подставив численные значения X_a и X_c в (5.3). Если на каждой из микрофотографий присутствует n меток, то число N возможных измерений расстояний между метками до и после кристаллизации (т.е. X_{ai} и X_{ci}) составит $\frac{n(n-1)}{2}$. В этом случае по формуле (5.3) мы получим $\frac{n(n-1)}{2}$ различных, но близких по значению величин η , подлежащих статистической обработке. Достоверность полученного результата рас-

тет с увеличением объема выборки (т.е. с ростом числа N измеренных значений η). Увеличить объем выборки N можно посредством многократных повторных измерений расстояний между метками до и после кристаллизации пленки.

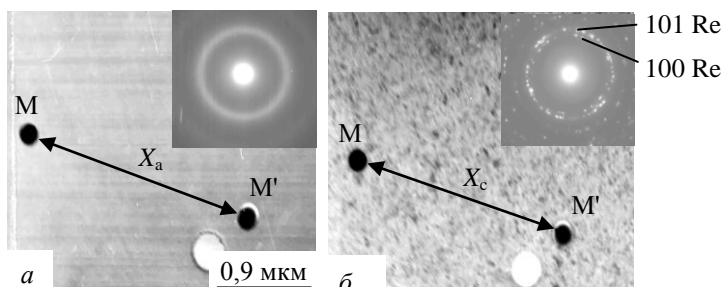


Рисунок 5.2 – Электронно-микроскопическое изображение пленки Re в исходном аморфном состоянии (а) и после ее кристаллизации электронным лучом (б). В правом верхнем углу каждого снимка приведены картины микродифракции, свидетельствующие о переходе Re из аморфного в кристаллическое состояние со структурой ГПУ

Значения X_a и X_c определяются по микрофотографиям как результат прямых измерений. Значения η вычисляются согласно соотношению (5.3) и являются косвенными измерениями. Кристаллизация данной аморфной пленки – необратимый процесс, и условия проведения косвенных измерений являются невоспроизводимыми. Вследствие этого обработка результатов должна проводиться так же, как и при прямых измерениях.

5.1.2. Статистический анализ результатов измерений

Пусть в результате N измерений величина η последовательно принимает значения $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N$. Весь интервал значений η от минимального значения η_{\min} до максимального значения η_{\max} разобьем на k одинаковых интервалов длиной $\Delta\eta$ согласно соотношению:

$$\Delta\eta = \frac{\eta_{\max} - \eta_{\min}}{k}. \quad (5.4)$$

Тогда первый интервал $\Delta\eta_1$ охватит значения η от η_{\min} до $\eta_{\min} + \Delta\eta$; второй интервал $\Delta\eta_2$ – значения от $\eta_{\min} + \Delta\eta$ до $\eta_{\min} + 2\Delta\eta$ и т.д. Последний интервал $\Delta\eta_k$ охватит значения η от $\eta_{\min} + (k-1)\Delta\eta$ до $\eta_{\min} + k\Delta\eta$.

Определим частоты появлений измеренных значений η в интервале $\Delta\eta_1$ как ΔN_1 ; в интервале $\Delta\eta_2$ как ΔN_2 и т.д. В последнем интервале $\Delta\eta_k$ частота появлений измеренных значений η составит ΔN_k . Относительные частоты ν_i появлений измеренных значений η в i -том интервале $\Delta\eta_i$ определим как:

$$\nu_i = \frac{\Delta N_i}{N}. \quad (5.5)$$

Естественно, что сумма относительных частот должна равняться единице:

$$\sum_{i=1}^k \nu_i = 1. \quad (5.6)$$

Выражение (5.6) должно использоваться для проверки вычисленных значений всей совокупности относительных частот.

Для отображения того факта, что при измерении η , являющейся постоянной величиной для рассматриваемого вещества пленки, разные ее значения реализуются с разными частотами, строится гистограмма относительных частот (рис. 5.3). По оси абсцисс отложены значения η , разбитые на интервалы шириной $\Delta\eta$. По оси ординат отложены значения относительных частот ν .

При неограниченном возрастании N и k ширина интервала $\Delta\eta$ становится бесконечно малой (равной $d\eta$). Вершины столбцов гистограммы образуют непрерывную линию, так называемую кривую распределения значений измеренной величины η . Этой кривой отвечает такая функция распределения измеренной величины $f(\eta)$, что произведение $f(\eta)d\eta$ есть вероятность попадания измеренного значения η в интервал от η до $\eta + d\eta$. Функция $f(\eta)$ является плотностью вероятности такого попадания. Она удовлетворяет условию:

$$\int_0^{\infty} f(\eta) d\eta = 1. \quad (5.7)$$

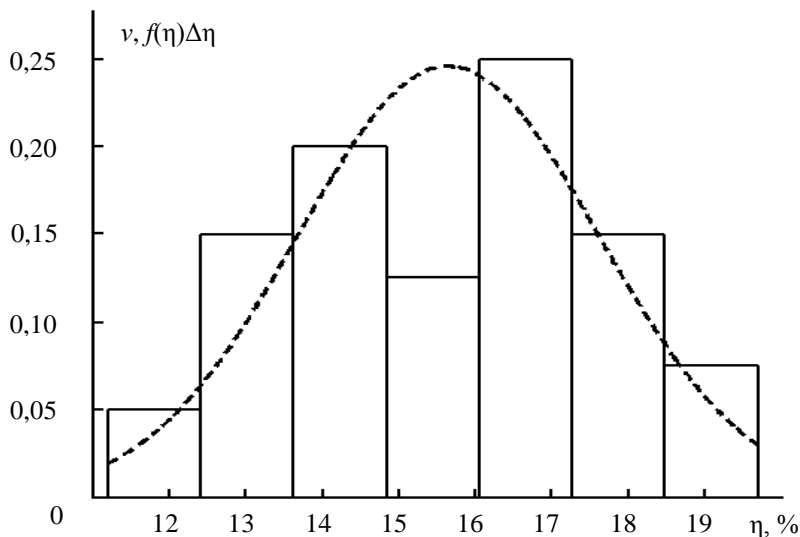


Рисунок 5.3 – Гистограмма относительных частот ν и кривая распределения значений измеренной величины η , соответствующая распределению Гаусса (пунктирная кривая)

Во многих случаях аналитический вид $f(\eta)$ соответствует так называемому «нормальному распределению», или распределению Гаусса:

$$f(\eta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\eta-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (5.8)$$

В выражении (5.8) μ есть математическое ожидание, а σ – среднее квадратическое отклонение нормального распределения; σ^2 – дисперсия непрерывной случайной величины.

Поскольку число измерений ограничено ($N \neq \infty$), то значения μ , σ^2

и η остаются неизвестными. Их можно приблизительно оценить так называемой выборочной (исправленной) дисперсией s^2 :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\eta_i - \langle \eta \rangle)^2}{N - 1}. \quad (5.9)$$

В выражении (5.9) $\langle \eta \rangle$ есть среднее арифметическое значение η :

$$\langle \eta \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \eta_i. \quad (5.10)$$

С помощью s^2 вводится понятие об исправленном среднем квадратичном отклонении s , характеризующем рассеяние результатов измерения величины η :

$$s = \sqrt{s^2}. \quad (5.11)$$

Погрешность $\Delta\eta(\alpha)$, ограничивающая доверительный интервал, устанавливается соотношением

$$\Delta\eta(\alpha) = st_\alpha(N), \quad (5.12)$$

где $t_\alpha(N)$ – коэффициент Стьюдента. Значения коэффициентов Стьюдента по заданному значению надежности α и величине N определяют с помощью табл. 5.1.

Результат измерений величины относительного изменения плотности при кристаллизации пленки определяют формулой

$$\eta = \langle \eta \rangle \pm \Delta\eta(\alpha). \quad (5.13)$$

В соответствии с (5.13) истинное значение величины η попадает в доверительный интервал $(\langle \eta \rangle - \Delta\eta(\alpha); \langle \eta \rangle + \Delta\eta(\alpha))$ с надежностью, равной α .

Рассмотрим следующий пример. Пусть в результате $N = 40$ измерений величина η последовательно принимает значения: 17,5; 16,9; 13,4; 16,6; 14,1; 19,1; 15,6; 19,3; 14,7; 17,0; 15,5; 11,2; 13,5; 17,0; 15,6; 13,2; 14,3; 16,2; 13,5; 17,8; 14,3; 19,7; 13,3; 16,1; 12,3; 14,1; 14,4; 16,6; 17,8; 16,3; 14,9; 17,5; 17,5; 16,0; 16,9; 16,6; 13,5; 17,4; 14,2; 14,4. Весь интервал значений η от минимального значения $\eta_{\min} = 11,2$ до максимального значения $\eta_{\max} = 19,7$ разбиваем на $k = 7$ одинаковых интервалов длиной

$\Delta\eta = 1,2$. Первый интервал охватывает значения η от 11,2 до 12,4; второй интервал – от 12,4 до 13,6. Последний интервал $\Delta\eta_k$ охватывает значения η от 18,5 до 19,7. Соответствующая гистограмма относительных частот приведена на рис. 5.3.

В соответствии с (5.10) среднее арифметическое значение $\langle\eta\rangle = 15,6$. Согласно (5.9), выборочная (исправленная) дисперсия $s^2 = 3,9$, а согласно (5.11) – исправленное среднее квадратичное отклонение $s = 2,0$. График функции $f(\eta)\Delta\eta$, соответствующий распределению Гаусса (5.8), приведен на рис. 5.3 (пунктирная линия). При построении графика сделано допущение, что $\mu = \langle\eta\rangle$, $\sigma = s$ и $\sigma^2 = s^2$.

Таблица 5.1 – Значения коэффициентов Стьюдента $t_\alpha(N)$ при заданных величинах надежности α и числе измерений N

$N-1$	$t_\alpha(N)$					
	α					
	0,5	0,7	0,8	0,9	0,95	0,99
1	1,00	2,0	3,1	6,3	12,7	63,7
2	0,82	1,3	1,9	2,9	4,3	9,9
3	0,77	1,3	1,6	2,4	3,2	5,8
4	0,74	1,2	1,5	2,1	2,8	4,6
5	0,73	1,2	1,5	2,0	2,6	4,0
6	0,72	1,1	1,4	1,9	2,4	3,7
7	0,71	1,1	1,4	1,9	2,4	3,5
8	0,71	1,1	1,4	1,9	2,3	3,4
9	0,70	1,1	1,4	1,8	2,3	3,3
10	0,70	1,1	1,4	1,8	2,2	3,2
50	0,68	1,1	1,3	1,7	2,0	2,7
100	0,88	1,0	1,3	1,7	2,0	2,6

Задав значение надежности $\alpha = 0,95$ при $N = 40$, по табл. 5.1 определяем численное значение коэффициента Стьюдента $t_{0,95}(40) = 2,1$. В соответствии с (5.12) погрешность, ограничивающая доверительный интервал, $\Delta\eta = 2,0 \cdot 2,1 = 4,2$. Согласно (5.13) результат измерений представим в виде: $\eta = 15,6 \pm 4,2$. Следовательно, истинное значение величины η попадает в доверительный интервал (11,4; 19,8) с надежностью, равной 0,95.

Экспериментальные значения относительного изменения плотности при фазовом превращении ряда вещества в тонкопленочном состоянии приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2 – Относительное изменение плотности при фазовых превращениях веществ в тонкопленочном состоянии

Вещество	Фазовое превращение	η , %	$\Delta\eta$, %
V_2O_3	Аморфная фаза – кристалл	9,2	1,5
Cr_2O_3	Аморфная фаза – кристалл	7,2	1,4
Fe_2O_3	Аморфная фаза – кристалл	6,5	1,3
HfO_2	Аморфная фаза – кристалл	2,5	1,6
ZrO_2	Аморфная фаза – кристалл	10,3	2,1
Re	Аморфная фаза – кристалл	25,9	7,7
Ni	Аморфная фаза – кристалл	7,5	1,6
Ni	ГПУ фаза – ГЦК фаза	18,5	2,9

5.2. Тепловая инициация структурных изменений

5.2.1. Термическая деструкция фторопластовых пленок

Для изучения в электронном микроскопе влияния на препарат термического воздействия использовали приставку, в которой часть объектодержателя была окружена миниатюрной печью для нагревания. Температуру объекта контролировали по току нагревательного элемента

согласно калибровочному графику. Для предотвращения образования углерода на образце за счет разложения паров масла под воздействием электронного луча применяли методику защиты объекта от загрязнений. Пары углеводородов, находящиеся в районе объекта, вымораживали с помощью жидкого азота.

Пленки из фторопласта получали методом взрывного термического испарения порошка в вакууме. Известно, что в результате нагревания фторопласта в вакуумной камере до температуры испарения образуются как молекулы мономера, так и целые фрагменты полимерных молекул с различной молекулярной массой. При осаждении на поверхность нагретой подложки они реполимеризуются и образуют покрытие. Порошок из сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (фторопласт – 4МБ) загружали в танталовую лодочку и испаряли при быстром разогреве лодочки импульсом тока. Для предотвращения выбросов порошка лодочку закрывали тонкой крышкой с отверстиями.

На рис. 5.4, *а* представлена электронная микрофотография структуры пленки фторопласта, полученной на грани (001) KCl при 300 °C. Контраст электронно-микроскопического изображения усиливали дефокусировкой объективной линзы микроскопа. За счет дефокусировки объектива отчетливо видны развитые микрофибриллярные волокна, лежащие в плоскости подложки. Картина микродифракции, приведенная в левом верхнем углу рис. 5.4, *а*, свидетельствует о частичном упорядочении фибрилл сферолитов в плоскости подложки за счет ее ориентирующего воздействия в процессе роста. С повышением температуры подложки происходит переход от фибриллярной формы роста пленки к островковой (рис. 5.4, *б*). Дальнейшее повышение температуры подложки приводит к реиспарению фторопласта. Выше 450 °C наблюдаются лишь отдельные островки, по-видимому, уже иного состава.

Фторопластовые пленки выдерживали воздействие интенсивных электронных пучков без заметных структурных изменений, тогда как тепловое воздействие инициировало их разрушение. Рис. 5.5 иллюстрирует эволюцию структуры пленки фторопласта – 4МБ при ее нагрева-

нии в колонне электронного микроскопа. В исходном состоянии (до начала нагревания) отчетливо видна сетка границ, разделяющих участки пленки, которые образовались по островковым и фибриллярным формам роста (рис. 5.5, *а*). Картины микродифракции, приведенные в левом верхнем углу каждого снимка рис. 5.5, свидетельствуют о том, что до начала нагревания пленка находилась в аморфном состоянии.

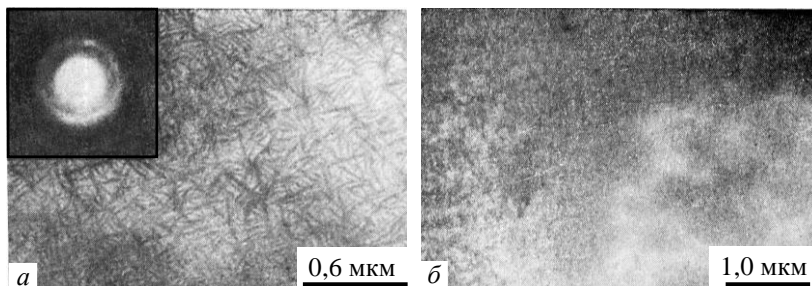


Рисунок 5.4 – Электронно-микроскопические изображения пленок фторопласта 4МБ, осажденных на КСl взрывным термическим испарением в вакууме: *а* – фибриллярная форма роста пленки при 300 °С; *б* – переход от фибриллярной к островковой форме роста при 360 °С

В интервале температур 380–400 °С существенных структурных изменений не наблюдали, за исключением коробления и изгибов пленки. При температуре выше 400 °С в матрице пленки образовывались продукты деструкции в виде темных точек и включений каплевидной формы (рис. 5.5, *б*). Образование включений происходит преимущественно по границам структурных образований в пленке. Увеличение в размере каждой темной точки в процессе нагревания происходит за счет притока продуктов деструкции из матрицы фторопласта. Формируется образование каплевидной формы, растущее за счет поглощения более мелких капель по механизму коалесценции (рис. 5.5, *в*). Картины микродифракции свидетельствуют об увеличении содержания углерода в

пленке, находящегося в графитизированном состоянии. Рис. 5.5, *г* иллюстрирует полное разрушение пленки при 500 °С.

При удалении из фторопласта легколетучих продуктов деструкции степень кристалличности пленки увеличивается за счет повышения содержания графитизированного углерода, о чем свидетельствуют картины микродифракции рис. 5.5. Деструкция фторопласта сопровождается также плавлением пленки, причем центрами зарождения жидкой фазы служат каплевидные неоднородности и включения.

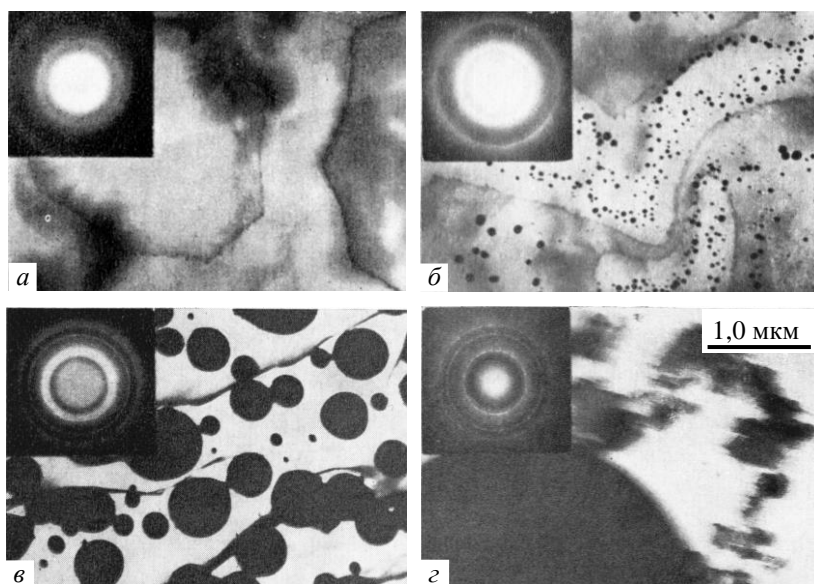
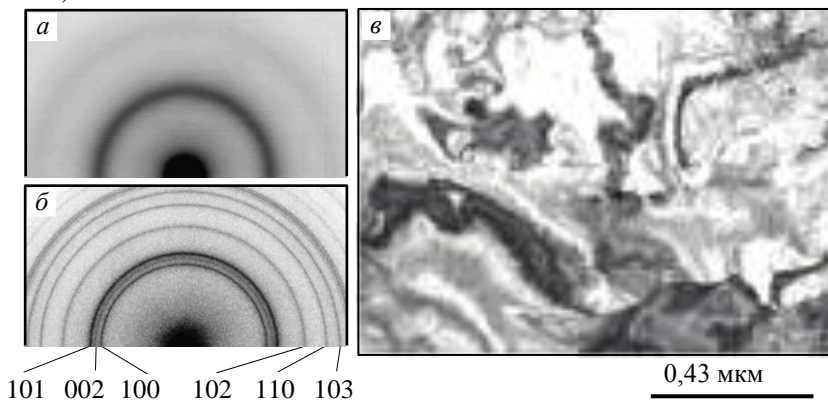


Рисунок 5.5 – Эволюция деструкции пленки фторопласта – 4МБ при ее нагревании в колонне электронного микроскопа: *а* – исходная структура пленки; *б* – выделение продуктов деструкции при ~420 °С; *в* – рост и коалесценция выделения при ~450 °С; *г* – полное разрушение пленки при ~520 °С

5.2.2. Кристаллизация и деструкция пленок аморфного рения

Пленки рения получали импульсным лазерным распылением металлической мишени в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) на подложках при комнатной температуре. Электронограмма аморфной пленки в исходном состоянии приведена на рис. 5.6, *а*. Отжиг пленки в колонне микроскопа с использованием приставки для нагрева образцов инициировал ее кристаллизацию. Электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки после отжига при 650 °С в течение часа показаны на рис. 5.6, *б* и 5.6, *в* соответственно. По результатам расшифровки электронограммы следует, что формируется поликристаллическая пленка рения со структурой ГПУ. Параметры решетки следующие: $a = 2,747$ (Å) $c = 4,459$ (Å), $c/a = 1,623$. Приведенные численные данные удовлетворительно согласуются с данными таблиц JCPDS Powder Diffraction File Card № 05-0702 (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996).



Риснок 5.6 – Структура пленки, осажденной импульсным лазерным испарением Re в вакууме: (*а*) – электронограмма пленки в исходном состоянии; (*б*) – тоже после нагрева в электронном микроскопе (650°C); (*в*) – электронно-микроскопическое изображение пленки после отжига (контраст на электронограммах инвертирован)

При повышении температуры отжига выше 750 °С в пленке развиваются деструктивные процессы, приводящие к нарушению ее сплошности и последующему распаду. Формируются и растут округлые (реже ограниченные) микрочастицы рения, подобные тем, которые приведены на рис. 5.7. Рост микрочастиц Re осуществляется диффузионным переносом вещества от пленки к частицам. Нетрудно заметить, что морфология разрушения при нагреве пленки Re во многом аналогична описанной в под разд. 5.2.1 морфологии разрушения при нагреве пленки фторопласта.

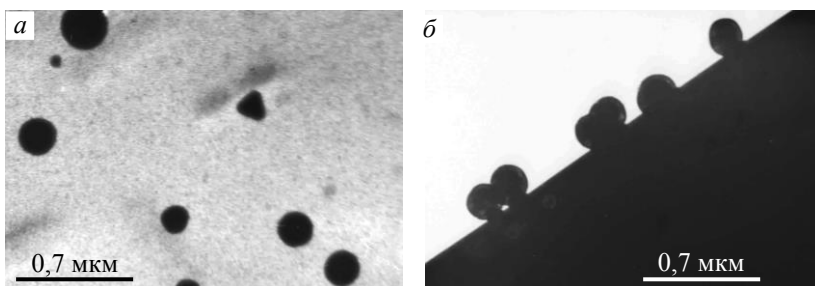


Рисунок 5.7 – Формирование микрочастиц при отжиге пленки Re (810 °С).

Приведены электронно-микроскопические изображения пленки «в профиль» (а) и «в анфас» (б), т.н. скрутка

5.3. Полиморфное превращение в пленках никеля

Никель является полиморфным металлом. При температуре ниже 380 °С стабильна низкотемпературная гексагональная (ГПУ) α модификация Ni. Согласно данным таблиц JCPDS Powder Diffraction File Card № 45-1027 (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996) она имеет следующие параметры решетки: $a = 2,6515 \text{ \AA}$; $c = 4,343 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,6379$. Параметр кубической решетки β модифи-

кации Ni (решетка ГЦК) также приведен в таблицах JCPDS Powder Diffraction File Card № 04-0850: $a=3,5238 \text{ \AA}$. При этом в тонкопленочном состоянии вероятность реализации модификации α -Ni возрастает. Это положение трактуется как фазовый переход при уменьшении толщины пленки. Превращение обусловлено изменением свободной энергии при возрастании относительной доли поверхности.

Мишень, изготовленную из никеля высокой чистоты, распыляли импульсами наносекундной длительности излучения лазера на АИГ: Nd^{3+} (длина волны $1,06 \text{ мкм}$) в режиме модулированной добротности при частоте следования импульсов $\nu = 25 \text{ Гц}$. Пароплазменный поток Ni конденсировали на ориентирующих подложках из монокристаллов KCl, расколотых по плоскостям спайности (001). Пленки отделяли в дистиллированной воде и переносили на предметные сетки для электронно-микроскопических исследований.

Температуру подложки T_s варьировали в интервале $290\text{--}700 \text{ К}$. Давление остаточных газов в испарительной камере составляло $\sim 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ Фазовые превращения в пленках инициировали двумя способами. В первом случае использовали постконденсационный отжиг образцов в вакууме без отделения пленки от подложки. Во втором случае использовали методику «in situ»: пленку, отделенную от подложки, нагревали в колонне микроскопа, используя специализированную приставку для нагревания объекта. В этом случае была возможность непрерывного наблюдения всех стадий структурного превращения.

Структурные исследования проводили методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронных микроскопов ПЭМ-100-01 и ЭМ-100Л. Ориентацию пленки относительно подложки определяли по углу между дифракционным вектором \mathbf{g} на картине микродифракции и известным направлением в подложке, совпадающим с изображением края пленки. Дополнительный поворот, связанный с лоренцевым вращением изображения относительно картины микродифракции, компенсировали. Известным направлением в подложке служило направление $\langle 100 \rangle \text{ KCl}$. Его совпадение с изоб-

ражением края пленки выполнялось автоматически при раскалывании подложки KCl с нанесенной пленкой Ni по плоскостям спайности {100}.

Магнитные характеристики пленок Ni непосредственно после осаждения и после отжига при температурах 670–700 К исследовали с помощью высокочувствительного вибрационного магнитометра. Петли гистерезиса пленок измеряли при комнатной температуре на образцах в форме квадрата площадью $\sim 1 \text{ см}^2$ в полях до 1000 Э, приложенных в плоскости слоя в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Среднюю намагниченность насыщения I_s определяли путем сравнения сигналов эталонного и исследуемого образцов с заданными площадью и толщиной.

5.3.1. Структурно-фазовое состояние пленок Ni

Получены следующие структурно-фазовые состояния тонкопленочных лазерных конденсатов Ni при различных температурах подложки T_s (табл. 1). 1. Аморфные пленки. 2. Пленки Ni с метастабильной ГПУ решеткой (α -Ni). 3. Пленки Ni со структурой ГЦК (β -Ni).

Таблица 5.3 – Структура тонкопленочных лазерных конденсатов Ni

T_s , К	290	350	420	520	660	700
Фаза	Аморфная	α -Ni (ГПУ)	α -Ni (ГПУ)	α -Ni (ГПУ)	α -Ni (ГПУ)	β -Ni (ГЦК)

На рис. 5.8, а приведены электронограмма и электронно-микроскопическое изображение поликристаллической пленки, осажденной при $T_s = 350 \text{ К}$. В результате расшифровки электронограммы установлено, что формируется низкотемпературная (метастабильная) фаза Ni со структурой ГПУ. Средний размер зерен α -Ni $\langle D \rangle = 5,4 \text{ нм}$.

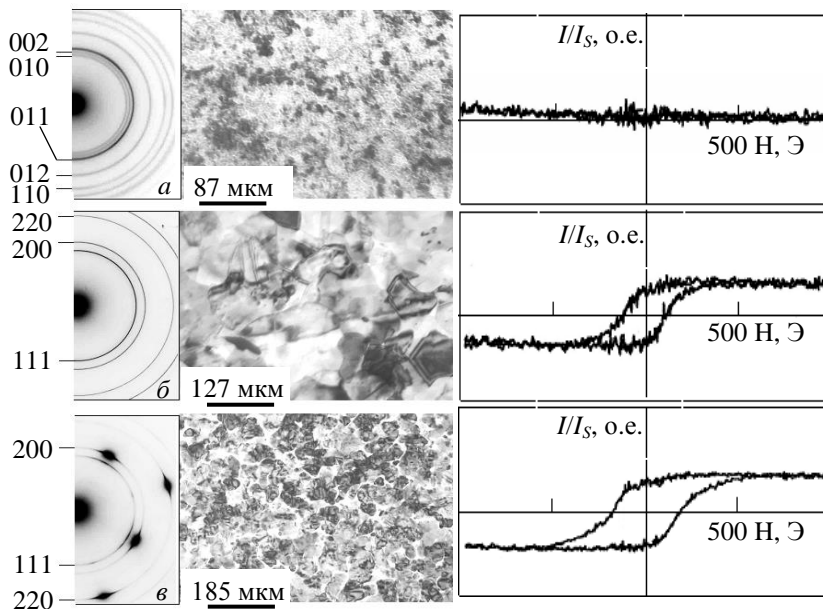


Рисунок 5.8 – Электронограммы, электронно-микроскопические изображения и кривые намагничивания пленок, осажденных из лазерной эрозионной плазмы Ni: *a* – пленка α -Ni со структурой ГПУ, осажденная при $T_s = 50$ К; *б* – тоже после отжига при 700 К длительностью 120 мин. Структура соответствует фазе β -Ni с ГЦК решеткой; *в* – эпитаксиальная пленка β -Ni со структурой ГЦК, осажденная при $T_s = 700$ К

Увеличение T_s выше 400 К инициирует повышение степени ориентированности пленок. Происходит двухпозиционное зарождение и рост зерен α -Ni с соблюдением следующих ориентационных соотношений между пленкой и подложкой KCl. В позиции *I*:

$$(110)[\bar{1}1\bar{1}]\alpha\text{-Ni}/(110)[001]\text{KCl}; \quad (5.14, a)$$

$$(110)[\bar{2}2\bar{1}]\alpha\text{-Ni}/(110)[001]\text{KCl}. \quad (5.14, б)$$

Соотношения (5.14, а) и (5.14, б) выполняются для кристаллов, принадлежащих осям зон $[\bar{1} \ 1 \ \bar{1}]$ и $[\bar{2} \ 2 \ \bar{1}]$ соответственно. В первом случае поверхности подложки (001) KCl параллельна плоскость $(\bar{5} \ 59) \alpha\text{-Ni}$; во втором – плоскость $(-10 \ 10 \ 9) \alpha\text{-Ni}$.

В позиции 2:

$$(110)[\bar{1} \ 1 \ \bar{1}] \alpha\text{-Ni} // (\bar{1} \ 10)[001] \text{KCl}, \quad (5.15a)$$

$$(110)[\bar{2} \ 2 \ \bar{1}] \alpha\text{-Ni} // (\bar{1} \ 10)[001] \text{KCl}. \quad (5.15b)$$

Соотношения (5.15, а) и (5.15, б) выполняются для кристаллов, принадлежащих осям зон $[\bar{1} \ 1 \ \bar{1}]$ и $[\bar{2} \ 2 \ \bar{1}]$ соответственно.

При $T_s \geq 700 \text{ K}$ формируются эпитаксиальные пленки. На рис. 5.8, в приведены электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки, осажденной при $T_s = 700 \text{ K}$. Расшифровка электронограммы показала, что в этом случае формируется высокотемпературная (стабильная) фаза $\beta\text{-Ni}$ со структурой ГЦК. Средний размер зерен $\langle D \rangle = 86,4 \text{ нм}$. Пленка растет в параллельной ориентации относительно подложки KCl с соблюдением простого ориентационного соотношения:

$$(001)[110] \beta\text{-Ni} // (001)[110] \text{KCl}, \quad (5.16)$$

при котором поверхность пленки (001) Ni параллельна поверхности подложки (001) KCl.

5.3.2. Превращения при отжиге

Установлено, что постконденсационный отжиг пленок на подложке в вакууме инициирует фазовый переход, при котором ГПУ решетка Ni трансформируется в решетку ГЦК (рис. 5.8, б). При этом средний размер зерен $\langle D \rangle$ увеличивается от 5,4 до 87,8 нм.

Отжиг «свободных» пленок Ni в колонне микроскопа также инициирует фазовое превращение ГПУ \rightarrow ГЦК. В этом случае заметного изменения $\langle D \rangle$ не происходит. На рис. 5.9 представлены результаты электронографического исследования «in situ» полиморфного превращения $\alpha\text{-Ni}$ (ГПУ) \rightarrow $\beta\text{-Ni}$ (ГЦК) при изотермическом отжиге пленки

($T_0 = 750$ K, $\tau_0 = 40$ мин) в колонне электронного микроскопа. Исходная пленка (α -Ni) была осаждена при $T_s = 420$ K. Наблюдается частичное упорядочение с соблюдением ориентационных соотношений (5.14) и (5.15). Схема электронограммы и ее фотография представлены на рис. 5.9, а и 5.9, б соответственно. Символом «●» обозначены рефлексы, принадлежащие кристаллам α -Ni с осью зоны $[\bar{1}1\bar{1}]$ в позиции 1; ■ – рефлексы кристаллов α -Ni с осью зоны $[\bar{1}1\bar{1}]$ в позиции 2, которая повернута в плоскости рисунка на 90° относительно позиции 1; ○ – рефлексы кристаллов α -Ni с осью зоны $[\bar{2}2\bar{1}]$ в позиции 1; □ – рефлексы кристаллов α -Ni с осью зоны $[\bar{2}2\bar{1}]$ в позиции 2. В результате расшифровки электронограммы пленки, полученной после отжига (рис. 5.9, в) показано, что формируется фаза β -Ni со структурой ГЦК.

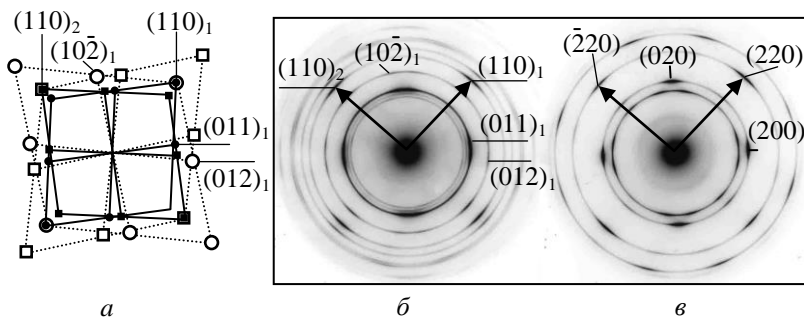


Рисунок 5.9 – Электронографическое исследование «in situ» полиморфного превращения ГПУ \rightarrow ГЦК при изотермическом отжиге пленки Ni. а, б – схема и фотография электронограммы пленки Ni до отжига ($T_s = 420$ K); ● – рефлексы кристаллов α -Ni с осью зоны $[\bar{1}1\bar{1}]$ в позиции 1; ■ – рефлексы кристаллов α -Ni с осью зоны $[\bar{1}1\bar{1}]$ в позиции 2; ○ – рефлексы кристаллов α -Ni с осью зоны $[\bar{2}2\bar{1}]$ в позиции 1; □ – рефлексы кристаллов α -Ni с осью зоны $[\bar{2}2\bar{1}]$ в позиции 2; в – электронограмма этой пленки после отжига (40 мин. при 750 K)

Согласно рис. 5.9 для кристаллов α -Ni в позиции I с осями зон как $[\bar{1} 1 \bar{1}]$, так и $[\bar{2} 2 \bar{1}]$, дифракционный вектор $\mathbf{g} = 110$ параллелен дифракционному вектору $\mathbf{g} = 220$ для кристаллов β -Ni. Отсюда вытекают следующие ориентационные соотношения между начальной α -Ni и конечной β -Ni фазами. Для позиции I :

$$(110)[\bar{1} 1 \bar{1}]\alpha\text{-Ni}/(110)[001]\beta\text{-Ni}; \quad (5.17, a)$$

$$(110)[\bar{2} 2 \bar{1}]\alpha\text{-Ni}/(110)[001]\beta\text{-Ni}. \quad (5.17, б)$$

Соотношения (5.17, a) и (5.17, $б$) выполняются для кристаллов позиции I , принадлежащих осям зон $[\bar{1} 1 \bar{1}]$ и $[\bar{2} 2 \bar{1}]$ соответственно.

Для позиции 2:

$$(110)[\bar{1} 1 \bar{1}]\alpha\text{-Ni}/(\bar{1} 10)[001]\beta\text{-Ni}; \quad (5.18, a)$$

$$(110)[\bar{2} 2 \bar{1}]\alpha\text{-Ni}/(\bar{1} 10)[001]\beta\text{-Ni}. \quad (5.18, б)$$

Соотношения (5.18, a) и (5.18, $б$) выполняются для кристаллов позиции 2, принадлежащих осям зон $[\bar{1} 1 \bar{1}]$ и $[\bar{2} 2 \bar{1}]$ соответственно.

Анализ гистограмм распределения размеров зерен D в пленках Ni до и после отжига показал, что в «свободных» пленках полиморфное превращение α -Ni \rightarrow β -Ni не сопровождается значительным изменением величины зерна. В начальном и конечном состояниях пленки $\langle D \rangle \approx 12$ нм.

5.3.3. Изменения плотности и магнитных характеристик

Относительное изменение плотности никеля η в результате фазового перехода из состояния I с плотностью ρ_1 в состояние 2 с плотностью ρ_2 определяли «in situ» непосредственно в колонне электронного микроскопа согласно соотношению, аналогичному (5.1)

$$\eta = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1} = \left(\frac{X_1}{X_2} \right)^3 - 1, \quad (5.19)$$

где X_1 и X_2 есть расстояние между метками в пленке никеля в исходном (I) и конечном (2) состояниях соответственно. В качестве меток использовали затвердевшие микрокапли Ni, которые присутствовали в пленке за счет так называемого «брызгового эффекта».

Установлено, что фазовый переход из структурного состояния с решеткой ГПУ – Ni в состояние с решеткой ГЦК сопровождается увеличением плотности пленки. Рис. 5.10 иллюстрирует изменение кристаллической решетки Ni при отжиге пленки в колонне микроскопа с помощью специализированной приставки для нагревания образца. Пленку α -Ni конденсировали при $T_s = 350$ К. Структура пленки (ГПУ до отжига) показана на рис. 5.10, *а*. Отжиг длительностью 40 мин. проведен при температуре $T_o = 750$ К. Структура пленки (ГЦК после отжига) показана на рис. 5.10, *б*. Электронограмма и микрофотография сняты после полного остывания пленки до комнатной температуры в колонне микроскопа.

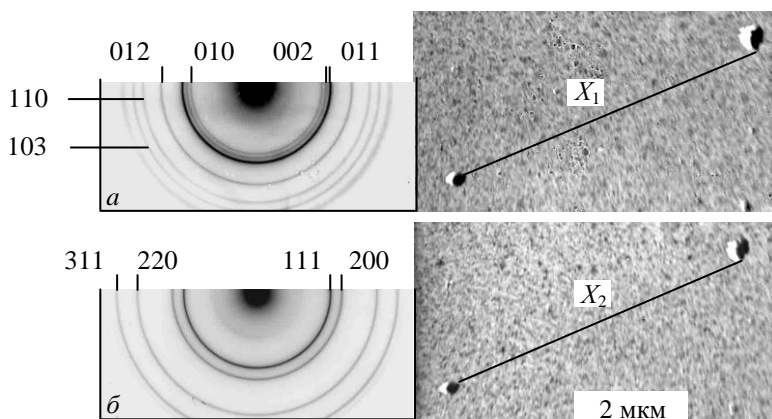


Рисунок 5.10 – Отжиг пленки Ni в колонне микроскопа с приставкой для нагрева образца: *а* – электронограмма и изображение пленки в исходном состоянии (решетка ГПУ); *б* – то же после отжига (решетка ГЦК)

Структурный переход ГПУ \rightarrow ГЦК сопровождается относительным изменением плотности никеля $\eta = 18,5 \pm 2,9$ % (с уровнем надежности 95 %). Увеличение плотности при фазовом переходе ГПУ \rightarrow ГЦК согласуется с данными таблиц JCPDS. Так, по данным таблиц JCPDS

Powder Diffraction (International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996) плотность Ni с решеткой ГПУ $\rho_1 = 7,372 \text{ г/см}^3$ (File Card № 45-1027), а с решеткой ГЦК $\rho_2 = 8,911 \text{ г/см}^3$ (File Card № 04-0850). Следуя (5.19) для приведенных данных $\eta = 20,9 \%$. Это значение укладывается в полученный в нашей работе доверительный интервал для η от 15,6 до 21,4 %.

Пленки α -Ni с метастабильной структурой ГПУ при намагничивании в магнитных полях до 1000 Э не проявляют магнитный момент, превышающий порог чувствительности магнитометра (правая часть рис. 5.8, а). Порог чувствительности магнитометра (при указанных выше геометрических параметрах образцов) соответствует намагниченности менее 1–5 Гс. После отжига, инициирующего фазовое превращение ГПУ \rightarrow ГЦК, магнитное состояние пленки резко изменяется: магнитный момент значительно увеличивается, а при перемагничивании наблюдается гистерезис (правая часть рис. 5.8, б). Анизотропия в плоскости слоя отсутствует. Коэрцитивная сила $H_C \approx 110 \text{ Э}$, поле насыщения $H_S \approx 420 \text{ Э}$. Аналогичные данные для эпитаксиальной ферромагнитной пленки β -Ni, которая изначально после конденсации ($T_s = 700 \text{ К}$) имела структуру ГЦК (правая часть рис. 5.8, в), следующие: $H_C \approx 180 \text{ Э}$, $H_S \approx 700 \text{ Э}$, намагниченность насыщения $I_S = 320 \text{ Гс}$.

Наблюдаемое многообразие структурно-фазовых состояний лазерных конденсатов никеля (табл. 5.3) предопределено спецификой метода импульсного лазерного осаждения пленок. Основными физическими параметрами этого метода, определяющими формирование структуры, являются: плотность пароплазменного потока распыляемого металла; плотность потока газовых частиц атмосферы испарительной камеры; склонность металла к адсорбции газовых примесей и к образованию с ними химических соединений; наличие ионной компоненты в осаждаемом потоке; ориентация и температура подложки. При этом формирование некристаллических твердотельных структур при лазерном распылении мишени Ni предопределено следующими факторами. Это закалка

неравновесных состояний, образующихся на подложке непосредственно после осаждения каждой порции вещества; хемосорбция и внедрение в пленку газовых примесей, активируемых высокоэнергетичными ионами лазерной эрозионной плазмы. Последнее обстоятельство способствует подавлению миграции адатомов и препятствию коалесценции некристаллических комплексов.

С повышением T_s захват газовых примесей ростовой поверхностью пленки уменьшается. Соответственно интенсифицируется миграция адатомов и коалесценция некристаллических комплексов, что приводит к формированию кристаллического конденсата. Дискретность поступления вещества на подложку и малая толщина слоя, осаждаемого за один импульс конденсации, инициируют проявление фазового размерного фактора. Образование пленки метастабильной модификации α -Ni с кристаллической решеткой ГПУ следует трактовать как фазовый переход, связанный с уменьшением толщины пленки. Превращение обусловлено изменением свободной энергии при возрастании относительной доли поверхности.

Отжиг в вакууме пленок α -Ni как на подложке, так и в свободном состоянии при $T_o \approx 700\text{--}750$ К инициирует процессы рекристаллизации. В случае пленок на подложке результатом рекристаллизации является увеличение на порядок среднего размера зерен никеля $\langle D \rangle$ и трансформация кристаллической решетки ГПУ \rightarrow ГЦК. В самоподдерживающихся пленках трансформация кристаллической решетки происходит без заметного изменения $\langle D \rangle$. Нижняя граница указанного интервала температур T_o совпадает с температурой эпитаксиального роста пленки β -Ni в параллельной относительно подложки (001) KCl ориентации, задаваемой соотношением (5.16). Соотношение (5.16) выполняется и в случае термического испарения Ni на подложках ШГК.

Две позиции роста пленок α -Ni на подложке (001) KCl, описываемые соотношениями (5.14) и (5.15), обусловлены эквивалентностью направлений $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ на подложке KCl. Эти соотношения анало-

гичны соотношениям (5.17) и (5.18), описывающим ориентацию фаз α -Ni и β -Ni до и после рекристаллизации пленки. Это также связано с эквивалентностью направлений $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ ГЦК фазы β -Ni.

Отмеченное изменение магнитного момента пленок в результате отжига (рис. 5.8, *а* и *б*) можно пояснить изменением кристаллической структуры Ni от метастабильной ГПУ (фаза α -Ni) к равновесной фазе со структурой ГЦК (фаза β -Ni). Известна модель описания электронной структуры переходных металлов, в рамках которой Ni с ГПУ структурой не может обладать спонтанной намагниченностью, тогда как Ni со структурой ГЦК является ферромагнитным. В таком случае изменения свойств после отжига обусловлены магнитным фазовым превращением. С другой стороны, существуют и противоположные точки зрения, согласно которым гексагональный Ni является ферромагнетиком и имеет магнитный момент $0,59 \mu_B$, который ненамного меньше, чем магнитный момент стабильной ГЦК фазы Ni ($0,60 \mu_B$). Однако в нанодисперсных пленочных системах, когда зерна изолированы друг от друга и объемная концентрация магнитной фазы менее 30 %, возможно проявление суперпарамагнетизма и, как следствие, в полях до 1000 Э будет наблюдаться малый магнитный момент.

Пленки α -Ni со структурой ГПУ, осажденные на (001) KCl, характеризуются мелкозернистой поликристаллической структурой ($\langle D \rangle = 5,4$ нм) и отсутствием магнитного момента. Однако анализ электронно-микроскопических фотографий, приведенных на рис. 5.8, *а*, свидетельствует о достаточно плотном контакте зерен. Переход в ферромагнитное состояние в результате отжига пленки на подложке сопровождается увеличением $\langle D \rangle$ до 87,8 нм. Это сопоставимо с размером зерен изначально (после конденсации) ферромагнитных пленок, для которых $\langle D \rangle = 86,4$ нм. Указанные обстоятельства подтверждают предположение о том, что изменение магнитных свойств пленок после отжига обусловлено магнитным фазовым превращением.

Контрольные вопросы

1. В чем состоит различие между фазовым переходом I рода и фазовым переходом II рода?
2. Поясните методику электронно-микроскопического измерения относительного изменения плотности вещества при кристаллизации.
3. Увеличивается или уменьшается погрешность, ограничивающая доверительный интервал $\Delta\eta(\alpha)$, если величина надежности результатов измерений α возрастает?
4. Дайте качественное описание изменения электронограммы при кристаллизации аморфной пленки Re?
5. Как изменяется плотность пленок Ni при структурном переходе ГПУ \rightarrow ГЦК?
6. Как изменяются кривые намагничивания пленок Ni при структурном переходе ГПУ \rightarrow ГЦК?

Литература

1. Багмут А. Г. Электронная микроскопия пленок, осажденных лазерным испарением. Монография / А. Г. Багмут. – Харьков : Изд-во НТУ «ХПИ», 2014. – 304 с.
2. Гудинаф Дж. Зонная структура переходных d-металлов и их сплавов / Дж. Гудинаф. – Москва : Изд-во иностранной литературы, 1963. – 160 с.
3. Багмут А. Г. Микроскопическое исследование структуры и деформации фторопластовых пленок, полученных методами конденсации и спекания порошка в вакууме / А. Г. Багмут, В. П. Никитский, В. Ф. Пусан, В. П. Свечкин, А. А. Сокол, И. Х. Тартаковская // Высокомолекулярные соединения, 1982. – Т. (А) XXIV, № 4. – С. 773–777.
4. Багмут А. Г. Структура и фазовые превращения в пленках, осажденных лазерной абляцией Re / А. Г. Багмут, В. А. Жучков, Т. К. Муравьев, Д. В. Слабокруг // Вісник Харківського Національного Університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Фізика», 2012. – № 1019. – Вип. 16. – С. 53–56.
5. Bagmut A. G. Structure and magnetic state of films, deposited by laser sputtering of nickel / A. G. Bagmut, I. G. Shipkova, V. A. Zhuchkov // Functional Materials, 2009. – V. 16, № 4. – P. 405–411.
6. Бублик А. И. Фазовый переход при изменении толщины в тонких металлических пленках / А. И. Бублик, Б. Я. Пинес // ДАН СССР, 1952. – Т. 87, № 2. – С. 215–218.

6. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ КИНЕМАТОГРАФИЯ «IN SITU» КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК

6.1. Классификация превращений при электронно-лучевой кристаллизации

6.1.1. Кристаллизационные моды

Стабильная работа электронных устройств на основе аморфного вещества предполагает в одних случаях неизменность аморфной структуры (например, фотоэлектронные преобразователи). В ряде случаев эффективная работа устройства связана с возможностью протекания на локальном участке объекта многократных фазовых превращений типа некристаллическое состояние – кристалл – некристаллическое состояние (например, оптические регистрирующие среды). Во всех случаях необходимы знания особенностей перехода аморфного вещества в кристаллическое вещество и систематизации реакций кристаллизации по выделенным признакам.

Аморфные пленки могут самопроизвольно или под влиянием физических воздействий кристаллизоваться, т.е. переходить из метастабильного некристаллического твердотельного состояния в стабильное кристаллическое состояние. В общем случае кристаллизация происходит по одной из следующих схем. 1. Полиморфная кристаллизация. Это простейший тип превращения, при котором аморфное вещество переходит в кристаллическое без изменения состава. Она характерна как для чистых элементов, так и для стехиометрических химических соединений. 2. Преимущественная кристаллизация одной из фаз на первой стадии процесса и последующая кристаллизация матрицы на второй стадии. 3. Эвтектическая кристаллизация, при которой практически одновременно выделяются две кристаллические фазы. Реализация типа реакции кристаллизации предопределена видом зависимости свободной энергии различных фаз от концентрации химических элементов. Скорость превращения определяется как скоростью роста кристаллов, так и

скоростью образования центров кристаллизации. В зависимости от того, какой процесс превалирует, делается подразделение на кристаллизацию, управляемую ростом, и кристаллизацию, управляемую зарождением кристаллов.

Многочисленные электронно-микроскопические исследования «in situ» показали, что полиморфная кристаллизация тонких аморфных пленок адекватно описывается феноменологической схемой, включающей следующие типы (кристаллизационные моды) роста кристаллов в аморфной матрице. Схематическое изображение четырех кристаллизационных мод, реализуемых в аморфных пленках под воздействием электронного луча, представлено на рис. 6.1.

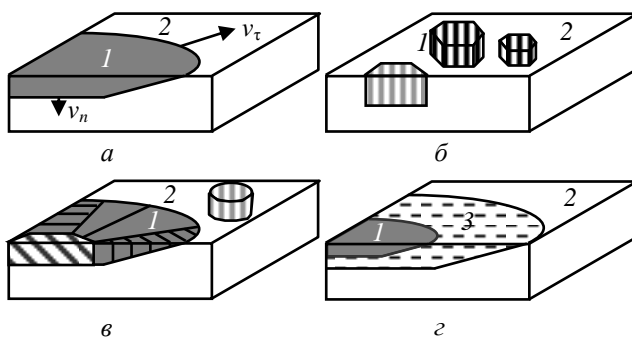


Рисунок 6.1 – Кристаллизационные моды, реализуемые в аморфных пленках под воздействием электронного луча: 1 – кристаллическая фаза; 2 – аморфная фаза; 3 – жидкая фаза; v_t – тангенциальная скорость роста кристалла; v_n – нормальная скорость роста кристалла

1. Слойная полиморфная кристаллизация (СПК, рис. 6.1, а). Она рассматривается как аналог послойного роста пленки при конденсации пара на подложке (мода роста Франка – ван-дер-Мерве (ФМ)). По аналогии с критерием Бауэра СПК реализуется при выполнении неравенства $\sigma_a \geq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d$. Здесь σ_a , σ_c , σ_{ac} – поверхностная энергия границы раздела аморфная фаза – вакуум, границы раздела кристаллическая фаза

– вакуум и поверхностная энергия границы раздела аморфная - кристаллическая фаза соответственно, ε_d – энергия деформации растущего кристаллического слоя. Мода СПК в значительной степени присуща полупроводникам (Se, Sb, Sb_2S_3 , Sb_2Se_3) и оксидам (Cr_2O_3 , V_2O_3 , Fe_2O_3).

2. Островковая полиморфная кристаллизация (ОПК, рис. 6.1, б). Эта кристаллизационная мода представляет собой аналог моды роста по Фольмеру – Веберу (ФВ) (рост островков при конденсации пара на подложке). ОПК реализуется при выполнении противоположного неравенства $\sigma_a \leq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d$. Мода ОПК характерна при кристаллизации некоторых аморфных металлов и оксидов (Ni, Re, Al_2O_3 и др.).

3. Дендритная полиморфная кристаллизация (ДПК, рис. 6.1, в). Ей можно сопоставить режим роста по Странскому – Крастанову (СК) (монокристаллический слой и последующий на нем рост островков). ДПК реализуется тогда, когда изначально выполняется неравенство $\sigma_a \geq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d$ (растет монокристалл в виде дендритной ветви первого порядка), а после достижения критического размера кристалла на его боковой поверхности растут островки (при этом выполняется неравенство $\sigma_a \leq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d$), которые формируют поликристаллическую прослойку. Дендритные ветви второго и более высокого порядка формируются в процессе геометрического отбора зерен, растущих из этой прослойки. Мода ДПК реализуется при кристаллизации аморфных пленок HfO_2 и Fe-C.

В табл. 6.1 проведено сопоставление полиморфных превращений аморфная фаза – кристалл (при электронно-лучевой кристаллизации аморфной пленки) и пар – кристалл (при осаждении пара на подложке).

4. Жидкофазная кристаллизация (ЖФК, рис. 6.1, г). В этом случае в аморфном слое, находящемся в сильнонеравновесном состоянии, в результате физического воздействия образуется жидкость, которая практически мгновенно затвердевает. Тип ЖФК присущ газонасыщенным конденсатам Au-O, полученным лазерной абляцией золота в газовой среде.

Таблица 6.1 – Сопоставление фазовых превращений аморфная фаза – кристалл и пар – кристалл*

Аморфная фаза – кристалл		Пар – кристалл	
Тип кристаллизации	Условие	Мода роста	Условие
СПК	$\sigma_a \geq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d$	ФМ	$\gamma_s \geq \gamma_f + \gamma_{sf}$
ОПК	$\sigma_a \leq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d$	ФВ	$\gamma_s \leq \gamma_f + \gamma_{sf}$
ДПК	Первоначально $\sigma_a \geq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d$, далее $\sigma_a \leq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d$	СК	Первоначально $\gamma_s \geq \gamma_f + \gamma_{sf}$, далее $\gamma_s \leq \gamma_f + \gamma_{sf}$

*СПК – слоевая полиморфная кристаллизации; ОПК – островковая полиморфная кристаллизация; ДПК – дендритная полиморфная кристаллизация; σ_a , σ_c , σ_{ac} – поверхностная энергия границы раздела аморфная фаза – вакуум, поверхностная энергия границы раздела кристаллическая фаза – вакуум и поверхностная энергия границы раздела аморфная – кристаллическая фаза соответственно; ε_d – энергия деформации растущего кристаллического слоя. ФМ – мода роста Франка – ван-дер-Мерве, ФВ – мода роста Фольмера – Вебера, СК – мода роса Странского – Крастанова; γ_s , γ_f , γ_{sf} – поверхностная энергия подложки, пленки и межфазная энергия между пленкой и подложкой соответственно.

6.1.2. Относительная длина кристаллизации

В случае полиморфного превращения количественно каждую кристаллизационную моду можно охарактеризовать числовым критерием – безразмерной относительной длиной кристаллизации δ_0 . Относительная длина кристаллизации определяется как

$$\delta_0 = \frac{D_0}{a_0} \quad (6.1, a)$$

в случае слоевой полиморфной кристаллизации, и как

$$\delta_0 = \frac{D_0}{\sqrt[3]{\Omega}} \quad (6.1, б)$$

в случае островковой и дендритной полиморфной кристаллизации. D_0 есть характерная единица длины – условный размер кристалла к моменту времени t_0 , по прошествии которого объем аморфной фазы уменьшается в $e = 2,718$ раз (так называемая характерная единица времени). При этом доля закристаллизованного вещества $x = 0,632$. В выражениях (6.1) a_0 есть параметр, а Ω – объем элементарной ячейки растущего в аморфной матрице кристалла.

В случае СПК в исследуемой области пленки площадью $\sim D_s^2$ (D_s есть эффективный диаметр наблюдаемой в электронном микроскопе области, где происходит кристаллизация пленки $\sim 2,9$ мкм) растет плоский кристалл (рис. 6.1, а). Если в плоскости пленки скорость роста постоянна, то кристалл будет иметь форму, близкую к форме диска диаметром D . Определим скорость роста кристалла в тангенциальном направлении как производную от его диаметра D по времени t : $v_\tau = D'_t$. При таком определении скорость движения фронта кристаллизации составит $0,5v_\tau$. К моменту времени t_0 его размер в плоскости пленки составит $D = D_0 = v_\tau \cdot t_0$ (рис. 6.2). Увеличение диаметра диска (т.е. его рост) можно представить как последовательное присоединение элементарных ячеек кристалла (заштрихованные фигуры на рис. 6.2) к границе раздела кристалл – аморфная фаза. В этом случае согласно (6.1, а) относительной длиной δ_0 будет число параметров ячейки a_0 , укладывающихся на расстоянии, равном D_0 .

При ОПК в исследуемой области пленки растет множество мелких кристаллов разных ориентаций (рис. 6.1, б). Проекциями элементарных ячеек кристаллов на плоскость пленки являются многоугольники с различными сторонами и углами при вершине. Поэтому для опре-

деления δ_0 используется величина, имеющая размерность длины и равная кубическому корню из объема элементарной ячейки кристалла (6.1, б).

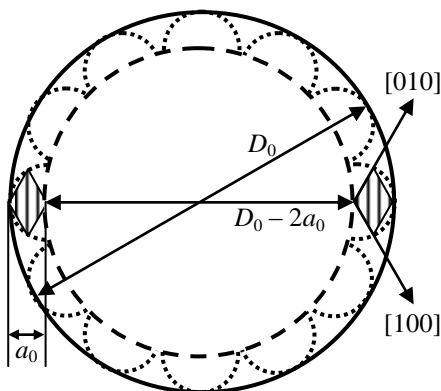


Рисунок 6.2 – Схема роста гексагонального кристалла (в ориентации [001]) по механизму слоевой полиморфной кристаллизации. Заштрихованные ромбы соответствуют проекциям элементарных ячеек кристалла на плоскость рисунка

6.2. Получение пленок и видеорегистрация кристаллизации «in situ»

Аморфные пленки получали термическим осаждением материала в вакууме, импульсным лазерным распылением металла в атмосфере кислорода и ионно-плазменным осаждением в атмосфере аргона с кислородом на подложках при комнатной температуре. Подложками служили кристаллы KCl при комнатной температуре, сколотые на воздухе по плоскостям спайности (001). После осаждения и разгерметизации камеры пленки отделяли от подложек в дистиллированной воде и переносили на предметные сетки для электронно-микроскопических исследова-

дований. Структурный анализ проводился методом электронографии и просвечивающей электронной микроскопии на электронных микроскопах ЭМ-100Л и ПЭМ-100-01, работающих при ускоряющем напряжении 100 кВ. Толщина пленок варьировалась в диапазоне от 25 до 30 нм.

Кристаллизация локального участка аморфной пленки инициировалась и поддерживалась все время электронным пучком при токе пучка ~ 20 μA . Она не была следствием появления кристаллического зародыша, поскольку не продолжалась самостоятельно (как это имеет место, например, в переохлажденных жидкостях) после прекращения электронно-лучевого воздействия. Скорость кристаллизации задавали изменением плотности тока электронов j через образец, который составлял $1,1 - 6,5 \text{ A} \cdot \text{mm}^{-2}$ в зависимости от фокусировки пучка. Процесс кристаллизации пленки регистрировали с экрана электронного микроскопа камерой Canon Power Shot G15 в режиме видеозаписи с частотой кадров 30 c^{-1} (рис. 6.3).

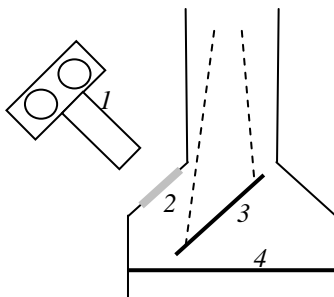


Рисунок 6.3 – Схема метода киносъемки в просвечивающем электронном микроскопе: 1 – кинокамера; 2 – окно; 3 – экран; 4 – фотопластинка

6.3. Слойная полиморфная кристаллизация

Основные морфологические формы слоевой полиморфной кристаллизации показаны на рис. 6.4. Это дископодобные (*а*), серповидные (*б*) и игольчатые (*в*) кристаллы. Каждая из этих форм имеет свою кинетику развития.

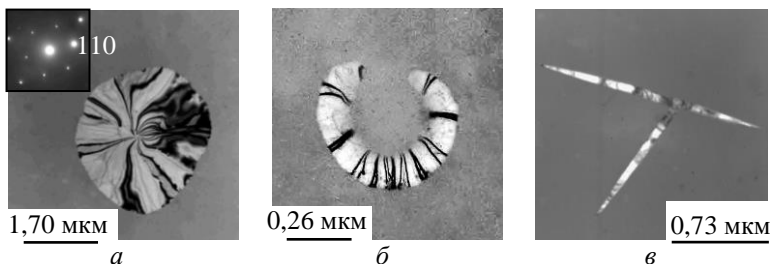


Рисунок 6.4 – Основные морфологические формы слоевой полиморфной кристаллизации Cr_2O_3 : дископодобный (а), серповидный (б) и игольчатый (в) кристаллы. Вставка в левом верхнем углу соответствует картине микродифракции от дископодобного кристалла

6.3.1. Дископодобные кристаллы

Дископодобные кристаллы растут с постоянной скоростью v_t и с неизменной морфологией. На рис. 6.5 а, в представлены кадры кинофильма роста в аморфной пленке дископодобного кристалла V_2O_3 . Тангенциальная скорость роста кристалла v_t (определенная как производная диаметра по времени D'_t) равна $0,235 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Выполняется квадратичная зависимость доли закристаллизованной области x от времени t , поскольку экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на кривую $x(t) = 0,006 \cdot t^2 + 0,022$ (рис. 6.5, з). Зависимость диаметра дископодобного кристалла от доли закристаллизованной области носит параболический характер: $D(x) = 2,95 \cdot x^{0,5}$ (рис. 6.5, д).

Согласно рис. 6.5, з характеристическое время $t_0 = 10,08 \text{ с}$. В этом случае характеристическая длина $D_0 = v_t \cdot t_0 = 2,37 \text{ мкм}$. Для кристалла V_2O_3 с осью зоны $[001]$ проекция элементарной ячейки на плоскость пленки представляет собой ромб со стороной $a_0 = 0,492 \text{ нм}$ и углом при вершине 120° (см. рис. 6.2). В этом случае согласно (6.1, а) относительная длина $\delta_0 = 4817$.

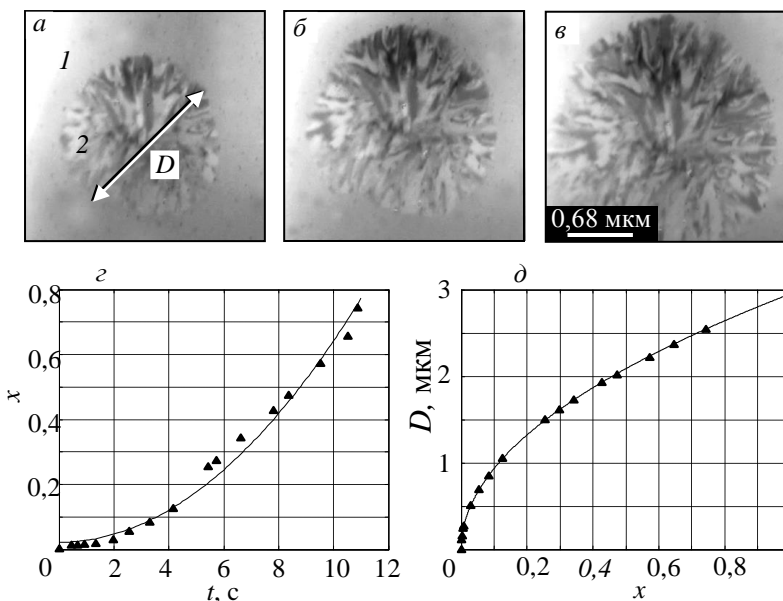


Рисунок 6.5 – Слойная полиморфная кристаллизация аморфной пленки V_2O_3 . Микрофотографии роста дископодобного кристалла соответствуют моментам времени t , прошедшим после начала киносъемки: (а) $t = 0$ с; (б) $t = 1,43$ с; (в) $t = 3,19$ с. Им соответствуют кинетические кривые кристаллизации, описывающие зависимость доли кристаллической фазы $x(t)$ (г) и зависимость диаметра кристалла $D(x)$ (д): 1 – аморфная фаза; 2 – дископодобный кристалл V_2O_3 , растущий со скоростью $v_r = 0,235 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$

На рис. 6.6, а, в представлены кадры кинофильма роста в аморфной пленке дископодобного кристалла Cr_2O_3 . Зависимость радиуса R кристалла и площади S кристаллической фазы от времени t показана на рис. 6.6, г, д соответственно.

Согласно этим кинетическим кривым скорость движения фронта кристаллизации $0,5v_r = R'_t = 0,173 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Выполняется квадратичная зависимость $S(t)$ (а следовательно, и доли закристаллизованной области

$x(t)$: $S(t) = 0,0873t^2$ (мкм²). Площадь анализируемого образца составляла $S_s = 2,9$ мкм². Характеристическое время $t_0 = 4,58$ с и характеристическая длина $D_0 = 1,58$ мкм. Для кристалла Cr_2O_3 с осью зоны $[001]$ (рис. 6.4, а) проекция элементарной ячейки на плоскость пленки представляет собой ромб со стороной $a_0 = 0,496$ нм и углом при вершине 120° . В этом случае, согласно (6.1, а), относительная длина $\delta_0 = 3196$. Она сопоставима с полученным значением $\delta_0 \sim 4817$ для слоевой полиморфной кристаллизации аморфной пленки V_2O_3 .

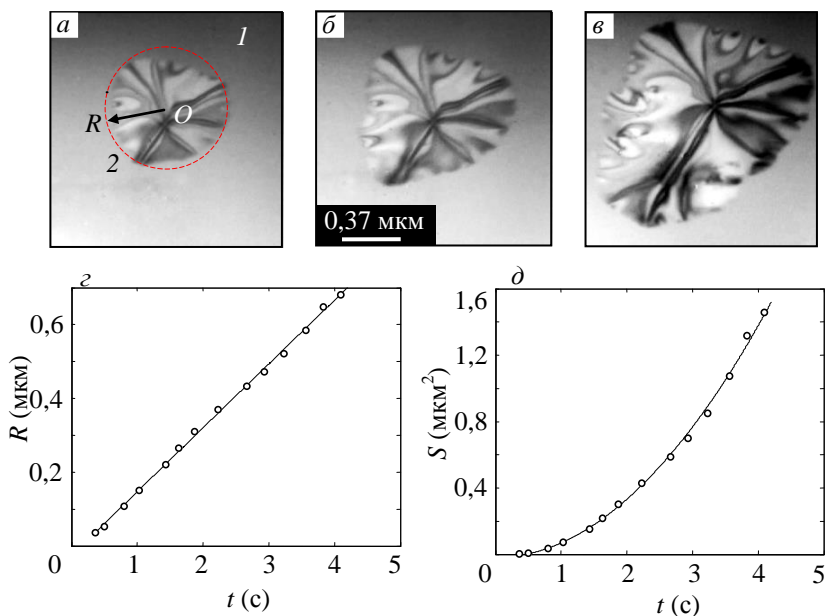


Рисунок 6.6 – Слоеая полиморфная кристаллизация аморфной пленки Cr_2O_3 . Микрофотографии роста дископодобного кристалла соответствуют моментам времени t , прошедшим после начала киносъемки: (а) $t = 2,23$ с; (б) $t = 2,93$ с; (в) $t = 3,83$ с. Зависимость радиуса R кристалла (д) и площади S кристаллической фазы (е) от времени t : 1 – аморфная фаза; 2 – дископодобный кристалл Cr_2O_3 , растущий со скоростью $v_t = 0,346$ мкм·с⁻¹

6.3.2. Серповидные кристаллы

Серповидные кристаллы (рис. 6.7, *а*) на определенной стадии приобретают кольцевидную (рис. 6.7, *б*) и дископодобную (рис. 6.7, *в*) форму (после кристаллизации аморфной составляющей внутри кольца).

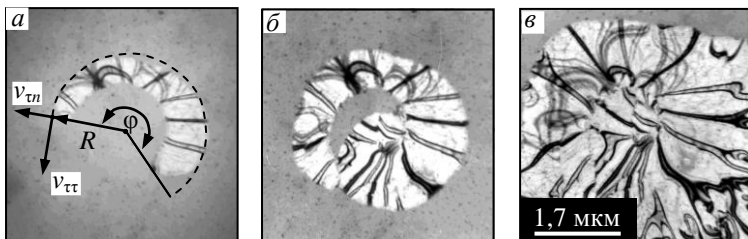


Рисунок 6.7 – Слойная полиморфная кристаллизация аморфной пленки Cr_2O_3 . Микрофотографии роста кристалла соответствуют стадиям серпа (*а*), кольца (*б*) и диска (*в*)

Для описания роста серповидного кристалла введены в рассмотрение угол φ и радиус R дуги серпа (см. рис. 6.7, *а*). Рост кристалла сопровождается увеличением не только R , но и φ . Когда φ становится равным 2π , серповидная форма кристалла заменяется кольцевидной (рис. 6.7, *б*) и далее – дископодобной после кристаллизации аморфной составляющей внутри кольца (см. рис. 6.7, *в*).

На рис. 6.8, *а* представлена зависимость $R(t)$ для двух серповидных (на начальных стадиях) кристаллов Cr_2O_3 (I и II), растущих независимо друг от друга при электронно-лучевой кристаллизации пленки. Согласно приведенным данным на начальных стадиях (стадии серпа и кольца) имеет место параболическая зависимость $R \sim t^{0.5}$. На заключительной стадии роста (стадия диска) имеет место линейная зависимость $R(t)$. На этой стадии рост кристалла I происходит со скоростью $v_{\tau\text{I}} = 0,150 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, а кристалла II – со скоростью $v_{\tau\text{II}} = 0,180 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

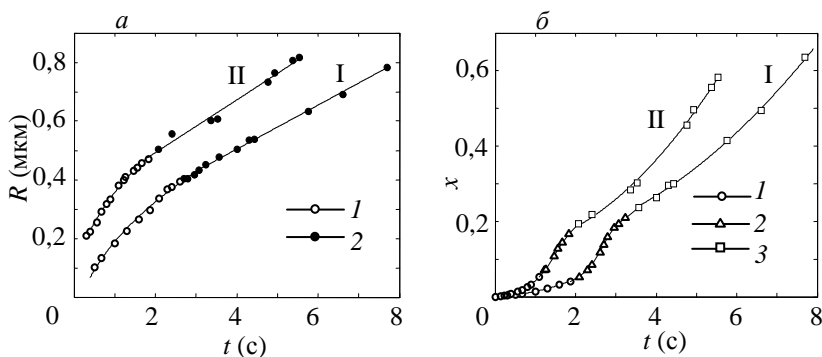


Рисунок 6.8 – Кинетические кривые (I и II) кристаллизации двух серповидных кристаллов Cr_2O_3 в аморфной пленке: (а) – зависимость радиуса R дуги фронта кристаллизации от времени t ; участок 1 – стадии серпа и кольца; участок 2 – стадия диска; (б) – зависимость доли x кристаллической фазы от времени t ; участок 1 – стадия серпа; 2 – стадия кольца; 3 – стадия диска

Кинетические кривые зависимости доли кристаллической фазы x от времени t приведены на рис. 6.8, б. На участках 1 (стадия серпа) и 3 (стадия диска) $x \sim t^2$, поскольку в координатах $x - t^2$ экспериментальные данные укладываются на прямые линии. На участках 2 (стадия кольца) зависимость $x(t)$ носит более сложный характер, которая аппроксимируется полиномом шестой степени. Рост серповидного кристалла в плоскости пленки характеризуется как тангенциальной компонентой скорости $v_{\text{тг}}$, которая направлена по касательной к дуге окружности внешнего фронта кристаллизации, так и нормальной компонентой $v_{\text{тн}}$, которая направлена по нормали к дуге окружности (рис. 6.7, а).

Схема роста кристалла II, для которого приведены кинетические кривые на рис. 6.8, является типичной для серповидных кристаллов и показана на рис. 6.9, а. Дуги и окружности переменного радиуса $R(t)$ с центром зарождения серповидного кристалла в точке «О», задают положение внешнего фронта кристаллизации в момент времени t . На стадии «серпа» каждая дуга опирается на угол $2\theta = \varphi < 2\pi$. На этой стадии (рис. 6.10, а)

компонента скорости $v_{\tau\tau}$ монотонно растет ($v_{\tau\tau} \sim \sqrt{t}$), а $v_{\tau n}$ монотонно убывает ($v_{\tau n} \sim 1/\sqrt{t}$). Производная от угла φ по времени $\omega = \varphi'$ («угловая скорость» закрутки кристалла) постоянна ($\omega \approx 2,51 \text{ с}^{-1}$). Когда дуга замыкается ($\theta = \pi$), наступает стадия «кольца» и «диска», для которых понятие тангенциальной компоненты скорости $v_{\tau\tau}$, направленной по касательной к дуге окружности внешнего фронта кристаллизации, теряет смысл, а нормальная компонента $v_{\tau n}$, направленная по нормали к дуге окружности, постоянна. В частном случае для кристалла II (рис. 6.8, а) $v_{\tau\tau} = 0,180 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$.

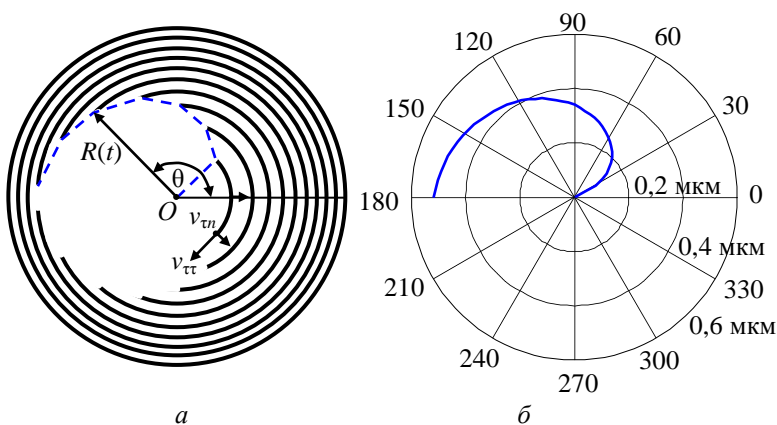


Рисунок 6.9 – (а) Схема роста серповидного кристалла Cr_2O_3 . Дуги и окружности переменного радиуса $R(t)$ с центром в точке зарождения серповидного кристалла «О» задают положение внешнего фронта кристаллизации в момент времени t . Пунктирная ломаная линия отражает положение конца радиус-вектора R , проведенного из точки «О» в конец дуги, охватывающей наружную границу раздела кристалл – аморфная фаза. (б) Полярная диаграмма, отражающая зависимость $R(\theta)$ в процессе роста серповидного кристалла

Рис. 6.10, б иллюстрирует различие в зависимости скорости изменения доли кристаллической фазы x'_t (производная от x по времени t) от времени в процессе роста дископодобного (линия 1) и серповидного (линия 2) кристалла Cr_2O_3 . Для всех дископодобных кристаллов имеет место прямолинейная зависимость $x'_t(t)$, поскольку $x \sim t^2$. Линия 2 построена по

данным для серповидного кристалла I (рис. 6.8, б). Прямолинейная зависимость $x'(t)$ наблюдается на начальном (рост серповидного кристалла) и конечном (рост дископодобного кристалла) участках, поскольку на этих участках доля кристаллической фазы $x \sim t^2$. На промежуточном участке (рост кольцевидного кристалла) кривая $x'(t)$ имеет колоколообразную форму. На этой стадии кристаллизация аморфной составляющей Cr_2O_3 происходит как внутри, так и снаружи кольцевидного кристалла.

Ломаная линия, проведенная пунктиром на рис. 6.9, б, отражает положение конца радиус-вектора R в процессе роста серповидного кристалла. Огибающей ломаной линии является спираль, уравнение которой имеет вид:

$$R = p(\theta - q)^{0,5} + s. \quad (6.2)$$

График $R(\theta)$ в полярных координатах для серповидного кристалла II показан на рис. 6.9, б. Он построен в интервале углов θ от 0,43 до π радиан для значений $p = 0,311$ мкм, $q = 0,429$ и $s = 0,007$ мкм. Следует отметить, что при q и s равных нулю, уравнение (6.2) является уравнением спирали Ферма: $R = p\sqrt{\theta}$.

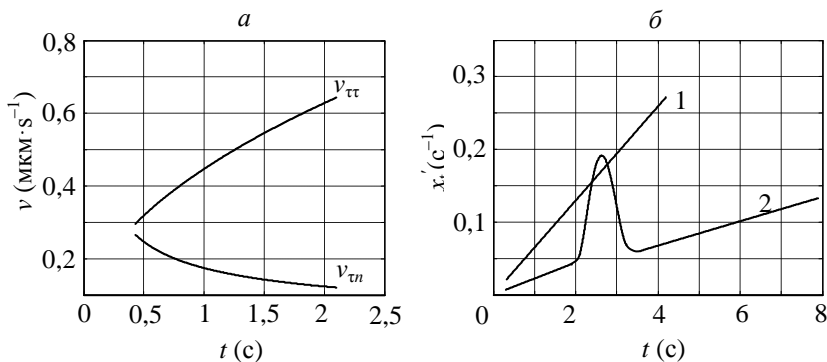


Рисунок 6.10 – Кинетические кривые роста кристаллов: а – изменение тангенциальной $v_{\tau\tau}$ и нормальной $v_{тн}$ скорости продвижения фронта кристаллизации в процессе роста серповидного кристалла Cr_2O_3 ; б – зависимость скорости изменения доли кристаллической фазы x'_t от времени t в процессе роста дископодобного (линия 1) и серповидного (линия 2) кристалла Cr_2O_3

6.3.3. Игольчатые кристаллы

На рис. 6.11, *а* показано электронно-микроскопическое изображение изогнутого игольчатого кристалла *1* и дископодобного кристалла *2* в аморфной матрице Cr_2O_3 ; на рис. 6.10, *б* – изображение нескольких игольчатых кристаллов *1* и дископодобного кристалла *2*, растущего на боковой поверхности кристалла *1* (явление автоэпитаксии). В левом верхнем углу каждого снимка приведены соответствующие картины микроdifракции, согласно которым матрица Cr_2O_3 находится в аморфном состоянии, а длинная ось игольчатого кристалла *1* направлена вдоль $[110] \text{Cr}_2\text{O}_3$.

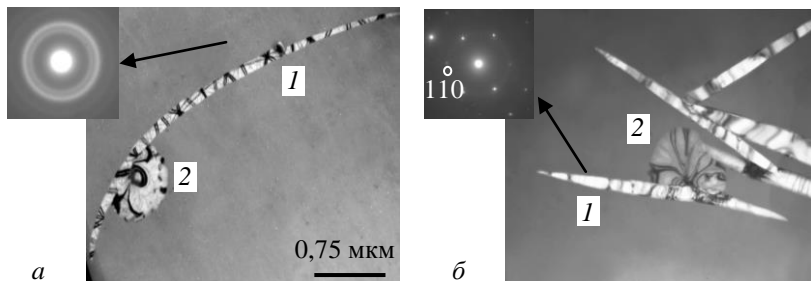


Рисунок 6.11 – *а* – электронно-микроскопическое изображение изогнутого игольчатого кристалла *1* и дискообразного кристалла *2*; *б* – изображение нескольких игольчатых кристаллов *1* и дископодобного кристалла *2*, растущего на боковой поверхности кристалла *1*. Картины микроdifракции приведены в левом верхнем углу каждого снимка

Игольчатые кристаллы некоторое время растут с постоянной скоростью v и с неизменной морфологией (рис. 6.12, *а*, *б*). Но в процессе роста на боковой поверхности игольчатого кристалла возможно образование наростов (рис. 6.12, *в*). На рис. 6.12, *г* показана зависимость длины игольчатого кристалла L и длины боковых выростов h_1 и h_2 от времени t . Когда на боковой поверхности кристалла в форме иглы образуется нарост, скорость увеличения L уменьшается. Прямолинейный участок L соответствует скорости роста длины кристалла $v_L = 1,746 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$,

что соизмеримо со скоростью роста бокового выроста $v_{h1} = 1,604 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$ и $v_{h2} = 1,453 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Зависимость $S(t)$ показана на рис. 6.12, д. Прямая линия (в координатах $S(t) - t^2$) показывает, что $S(t) \sim G_S t^2$ с коэффициентом $G_S = 0,105 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-2}$. Когда на боковой поверхности кристалла в форме иглы возникает нарост, скорость приращения S увеличивается, и линейная зависимость не выполняется.

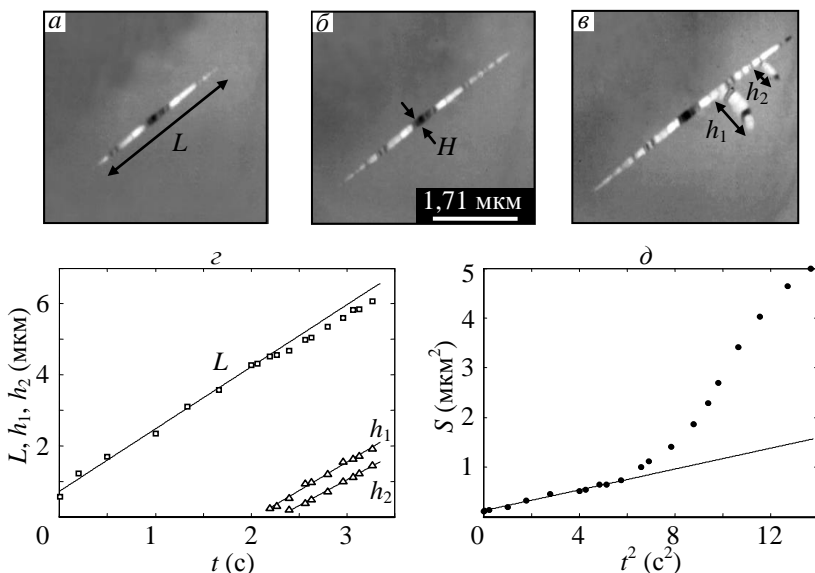


Рисунок 6.12 – Кинетика роста игольчатого кристалла в аморфной пленке Cr_2O_3 . Электронные микрофотографии соответствуют моментам времени t , прошедшим с начала записи процесса кристаллизации: а – $t = 1,33 \text{ с}$; б – $t = 2,07 \text{ с}$; в – $t = 2,63 \text{ с}$; г – зависимость длины кристалла L и длины боковых выростов h_1 и h_2 от времени t ; д – зависимость площади S кристаллической фазы от t^2

На рис. 6.13, а представлена зависимость длины L и ширины H игольчатого кристалла V_2O_5 от времени t . Прямые линии, построенные по экспериментальным данным методом наименьших квадратов, отражают линейную зависимость $L(t)$ и $H(t)$:

$$L(t) = V_L t + L_0; \quad (6.3, a)$$

$$H(t) = V_H t + H_0. \quad (6.3, б)$$

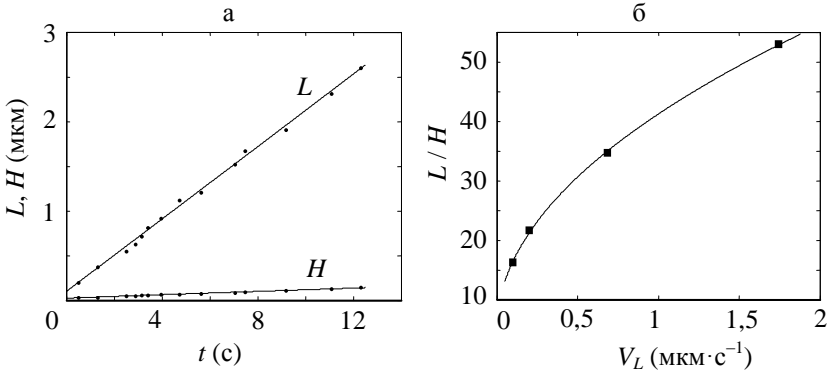


Рисунок 6.13 – Кинетические кривые роста игольчатых кристаллов в аморфных пленках: *a* – зависимость длины L и ширины H кристалла V_2O_3 от времени t ; *б* – зависимость отношения длины L к ширине H от скорости V_L роста иглоподобного кристалла в направлении длинной оси L

В выражениях (6.3, а) и (6.3, б) V_L и V_H – скорость увеличения длины L и ширины H игольчатого кристалла; L_0 и H_0 – значения L и H в начале регистрации процесса кристаллизации. По данным эксперимента (рис. 6.13, а) $V_L = 0,203$ мкм·с⁻¹; $V_H = 0,009$ мкм·с⁻¹; $L_0 = 0,09$ мкм; $H_0 = 0,02$ мкм.

С увеличением скорости роста V_L наблюдается тенденция увеличения отношения длины L к ширине H игольчатого кристалла. На рис. 5.13, б показана зависимость этого отношения от скорости роста V_L . Линия, построенная из экспериментальных точек методом наименьших квадратов, отражает, что $\frac{L}{H} \sim \sqrt{V_L}$:

$$\frac{L}{H} = \alpha \sqrt{V_L} + \beta. \quad (6.4)$$

В уравнении (6.4) коэффициенты $\alpha = 36,193 \text{ мкм}^{-0,5} \cdot \text{с}^{0,5}$ и $\beta = 4,980$.

Образование наростов на боковой поверхности игольчатого кристалла является реализацией феномена гомоэпитаксии при росте кристалла из аморфного состояния. В большинстве случаев длинная ось игольчатых кристаллов направлена вдоль $[110]$ (см. рис. 6.11, б).

6.3.4. Автоэпитаксия

При электронно-лучевой кристаллизации оксидов, таких как Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и V_2O_3 , доминирующими морфологическими формами являются дископодобные и игольчатые кристаллы. На более поздних этапах кристаллизации пленки происходит их контактирование и сопряжение по определенным кристаллографическим плоскостям. Это вызывает искажение их первоначальной формы. В случае пленок Cr_2O_3 и V_2O_3 возможно как простое контактирование двух кристаллов различных морфологических форм, так и автоэпитаксиальный рост дископодобных кристаллов на боковой поверхности игольчатых. На рис. 6.14, а представлен один из многочисленных вариантов контактирования игольчатого кристалла 1 и дископодобного кристалла 2, которые растут независимо друг от друга из разных центров кристаллизации в аморфной пленке Cr_2O_3 . После контактирования образуется четкая граница, разделяющая кристаллы, находящиеся в ориентационном соотношении:

$$(\bar{6}65)_1[1\bar{1}12]_1 // (001)_2[\bar{2}10]_2. \quad (6.5)$$

Автоэпитаксия – это тип эпитаксии, когда ориентированный рост кристаллического материала происходит на монокристаллической подложке из того же материала. При возникновении автоэпитаксии некоторые плоскости и направления растущего кристалла и подложки-кристалла совпадают. На рис. 6.14, б показан результат автоэпитаксиального роста кристалла V_2O_3 в форме диска на боковой поверхности игольчатого кристалла V_2O_3 . Между кристаллами выполняется простое ориентационное соотношение:

$$(\bar{1}20)_1[212]_1 // (\bar{1}20)_2[001]_2. \quad (6.6)$$

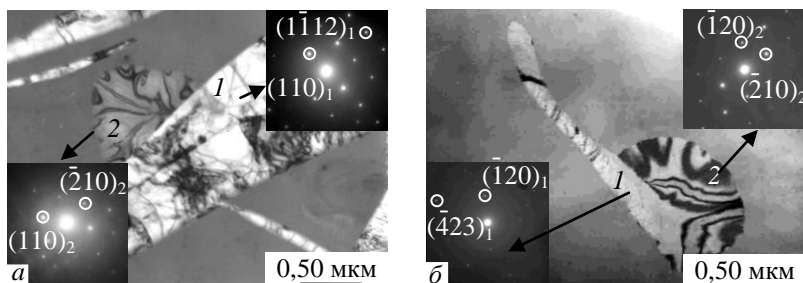


Рисунок 6.14 – Электронно-микроскопическое изображение кристаллов:
а – контакт между независимо растущим дископодобным кристаллом 2 и игольчатым кристаллом 1 при кристаллизации аморфной пленки Cr_2O_3 .;
б – автоэпитаксиальный рост дископодобного кристалла 2 на боковой поверхности игольчатого кристалла 1 в аморфной пленке V_2O_5 . Картины микродифракции приведены в нижнем левом и верхнем правом углу каждой микрофотографии

Существенно, что в случае автоэпитаксиального роста четкая граница между кристаллами отсутствует. На рис. 6.15 показаны последовательные кадры роста игольчатого кристалла Cr_2O_3 в аморфной пленке в разные промежутки времени t , прошедшие с момента начала кинозаписи процесса кристаллизации.

На начальных этапах рост прямолинейных игольчатых кристаллов в аморфной пленке происходит так, что выполняется квадратичная зависимость доли кристаллической фазы от времени. Для кристалла, зарегистрированного на рис. 6.15, *а*, выполняется зависимость: $x(t) = 2,924 \cdot 10^{-4}t^2 + 0,002$ (рис. 6.16, *а*). На этом временном промежутке имеет место линейная зависимость длины L и толщины H игольчатого кристалла от времени.

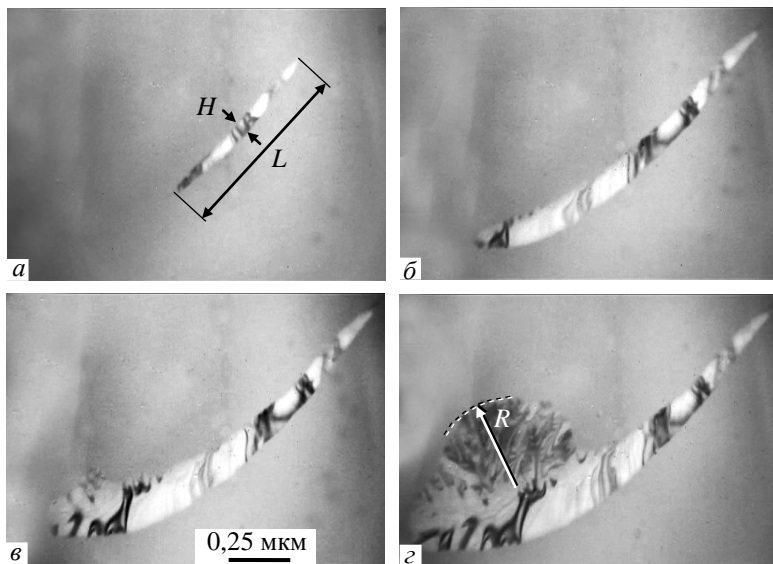


Рисунок 6.15 – Кинокадры автоэпитаксиального роста дископодобного кристалла на боковой поверхности игольчатого в аморфной пленке Cr_2O_3 . Микрофотографии соответствуют моментам времени t , прошедшим с начала кинорегистрации: $a - t = 8,0$ с; $б - t = 16,1$ с; $в - t = 18,8$ с; $г - t = 21,1$ с

Согласно рис. 6.16, $б$, $в$ выполняются соотношения $L(t) = 0,239t + 0,168$ мкм и $H(t) = 0,014t + 0,066$ мкм. Следовательно, скорость роста кристалла в продольном направлении $v_L = 0,239$ мкм·с⁻¹, а в поперечном направлении $v_H = 0,014$ мкм·с⁻¹. На этом этапе линейные зависимости $L(t)$ и $H(t)$ предопределяют квадратичную зависимость $x(t)$, поскольку $x(t) \sim L(t) \cdot H(t)$. Радиус R дуги дископодобного кристалла растет линейно со скоростью $v_R = 0,181$ мкм·с⁻¹.

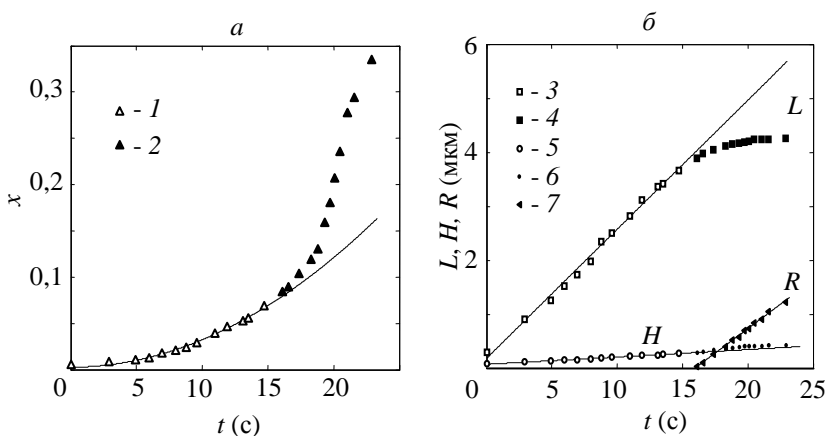


Рисунок 6.16 – Кинетические кривые роста игольчатого кристалла: a – зависимость доли кристаллической фазы x от времени t при автоэпитаксии Cr_2O_3 ; b – зависимость длины L и толщины H игольчатого кристалла, а также радиуса R дископодобного кристалла от времени t . Данные 1, 3 и 5 соответствуют росту игольчатого кристалла до начала автоэпитаксиального роста дископодобного кристалла. Данные 2, 4 и 6 соответствуют росту игольчатого кристалла после начала автоэпитаксиального роста дископодобного кристалла. Данные 7 соответствуют автоэпитаксиальному росту дископодобного кристалла на боковой поверхности игольчатого кристалла

Кристаллическая фаза Cr_2O_3 более плотная, чем аморфная. Относительное изменение плотности составляет $\sim 7,2\%$. Поэтому кристалл, растущий в аморфной пленке, находится в поле растягивающих напряжений. Они могут изменяться при изменении размера и формы кристалла. Возникающие при этом локальные изгибы кристалла изменяют условия электронной дифракции. За счет этого на электронномикроскопическом изображении появляются контрастные полосы (рис. 6.15), являющиеся изгибными экстинкционными контурами.

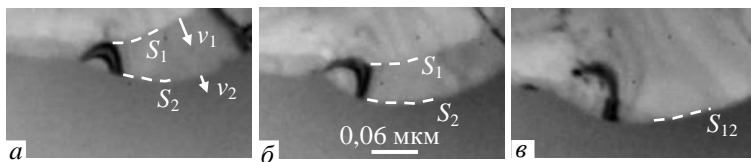


Рисунок 6.17 – Кадры кинофильма движущихся кристаллизационных слоев S_1 и S_2 со скоростями v_1 и v_2 соответственно. Микрофотографии соответствуют временным моментам t , прошедшим с начала регистрации кристаллизации аморфной пленки Cr_2O_3 : (а) $t = 0$ с; (б) $t = 1,0$ с; (в) $t = 1,89$ с

Фронт кристаллизации может состоять из нескольких слоев, которые движутся с разной скоростью. На рис. 6.17 показано движение слоя S_1 с начальной скоростью $v_1 \approx 0,06 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$ и слоя S_2 с начальной скоростью $v_2 \approx 0,03 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Через интервал времени $\Delta t \approx 1,89$ с слой S_1 сливается со слоем S_2 (рис. 6.17, в), после чего формируется единый фронт кристаллизации S_{12} . Согласно классификации реакций кристаллизации аморфных пленок, основанной на структурных и морфологических особенностях, автоэпитаксиальный рост кристаллов Cr_2O_3 соответствует слоевой полиморфной кристаллизации.

6.3.5. О движении границы кристалл – аморфная фаза при слоевой полиморфной кристаллизации

При встрече двух растущих в аморфной пленке кристаллов образуется граница зерен (см. рис. 6.14, а). Она является препятствием для дальнейшего продвижения фронта кристаллизации каждого кристалла в прежнем направлении. Один из кристаллов является «агрессором» по отношению к другому. Пример агрессора в виде игольчатого кристалла 3 по отношению к дископодобному кристаллу 2 в кристаллизующейся аморфной среде 1 показан на рис. 6.18.



Рисунок 6.18 – Обход препятствия фронтом кристаллизации.

Микрофотографии соответствуют моментам времени t , прошедшим

с начала киносъемки: (а) $t = 0$ с; (б) $t = 0,42$ с; (в) $t = 1,40$ с;

1 – аморфная фаза; 2 – дископодобный кристалл Cr_2O_3 ;

3 – игольчатый кристалл Cr_2O_3

Представленные кинокадры демонстрируют огибание препятствия (в виде игольчатого кристалла) кристаллизационным фронтом растущего дископодобного кристалла Cr_2O_3 . Наблюдаемое явление распространения части дископодобного кристалла в область аморфной пленки, которая находится за игольчатым кристаллом, в некотором отношении подобно явлению дифракции (проникновение излучения в область геометрической тени).

Другой пример огибания фронтом кристаллизации препятствий (отверстия h и h' в аморфной пленке) демонстрирует рис. 6.19. Существенно, что до и после прохождения фронтом кристаллизации препятствий ориентировка закристаллизованной области и монокристалличность слоя сохраняются.

Геометрическое построение положения фронта кристаллизации в аморфной среде в разные моменты времени можно выполнить аналогично построению фронта световой волны согласно принципу Гюйгенса. Принцип Гюйгенса позволяет найти положение фронта волны в момент времени $t + \Delta t$, зная его положение в предыдущий момент времени t и скорость волны v . Все точки волнового фронта в момент времени t являются источниками вторичных волн, а положение фронта в момент времени $t + \Delta t$ совпадает с поверхностью, огибающей вторичные волны.

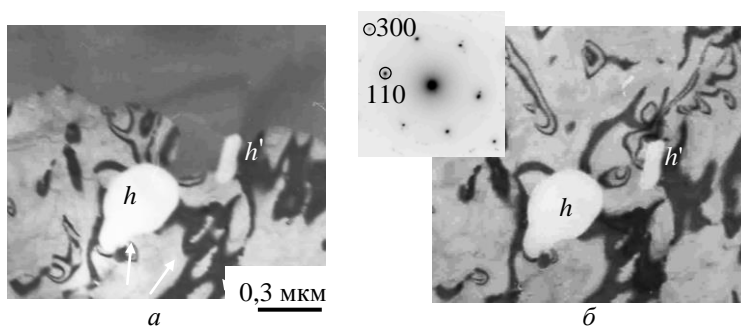


Рисунок 6.19 – Пример огибания фронтом кристаллизации: *a* – начало обхода препятствий (отверстия *h* и *h'*) фронтом кристаллизации в пленке Cr_2O_3 ; *б* – завершение обхода препятствий. В левом верхнем углу микрофотографии приведена картина микродифракции (контраст инвертирован)

Принцип Гюйгенса является чисто геометрическим способом построения волнового фронта. Он не связан с физической природой волн, и это позволяет использовать его при рассмотрении кристаллизационных процессов. Распространение в аморфной среде кристаллизационного фронта показано на рис. 6.20. Все точки поверхности границы кристалл – аморфная фаза в момент времени t являются центрами зарождения вторичных кристаллов, а положение границы в момент времени $t + \Delta t$ совпадает с поверхностью, огибающей вторичные кристаллы.

Вторичные кристаллы растут только вперед, т.е. в направлениях, образующих острые углы с внешней нормалью к фронту кристаллизации. Они имеют одинаковую ориентировку, совпадающую с ориентировкой первичного кристалла (т.е. «когерентны» между собой). Срастая («интерферируя»), за время Δt они обеспечивают перемещение каждой точки фронта кристаллизации на величину $v_c \Delta t$. Новое положение фронта кристаллизации (пунктирная линия $s - s'$ на рис. 6.20, *б*) соответствует огибающей вторичных кристаллов. Построение поверхности, огибающей вторичные кристаллы для некоторого момента времени, позволяет пояснить огибание препятствия фронтом кристаллизации (рис. 6.18, 6.19 и 6.20, *б*), что аналогично явлению дифракции в оптике.

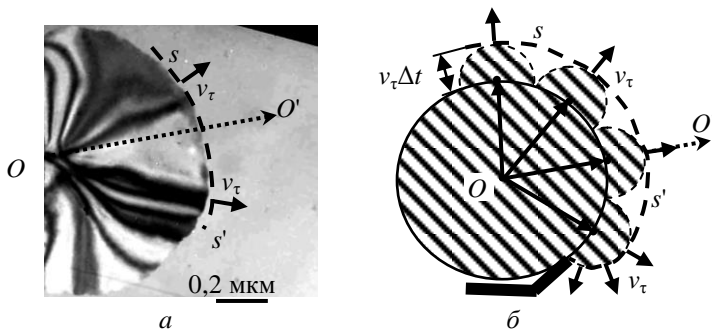


Рисунок 6.20 – Распространение в аморфной среде кристаллизационного фронта: *а* – слоевая полиморфная кристаллизация аморфной пленки Cr_2O_3 ; *б* – схема движения и огибания препятствия фронтом кристаллизации, основанная на оптическом принципе Гюйгенса

6.4. Островковая полиморфная кристаллизация (ОПК)

В том случае, когда вторичные центры кристаллизации между собой разориентированы («некогерентны»), реализуется островковая полиморфная кристаллизация, являющаяся аналогом островкового роста пленки на подложке из паровой фазы по механизму Фольмера – Вебера. Для ОПК применим термин «некогерентная» кристаллизация. В этом случае в результате фазового превращения формируется поликристаллическая пленка (рис. 6.21).

Кристаллическая фаза не уменьшает свободную поверхность пленки (условие «несмачивания»). Этот тип реакции присущ кристаллизации некоторых аморфных металлов и оксидов (Ni , Re , Al_2O_3 , ZrO_2 и др.).

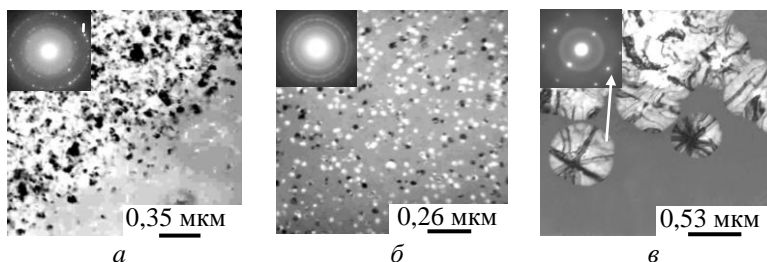


Рисунок 6.21 – Островная полиморфная кристаллизация аморфных пленок. Электронно-микроскопические изображения кристаллизующихся пленок Al_2O_3 (а) (лазерное испарение), ZrO_2 (б) (ионно-плазменное испарение), ZrO_2 (в) (лазерное испарение). Картины микродифракции показаны в верхнем левом углу микрофотографий

6.4.1. Кристаллизация аморфных пленок диоксида циркония

Рис. 6.22 иллюстрирует кинетику ОПК аморфной пленки ZrO_2 , осажденную лазерным испарением. Электронные микрофотографии соответствуют моментам времени t , прошедшим с начала записи процесса кристаллизации: (а) $t = 28,63$ с; (б) $t = 127,00$ с; (в) $t = 194,87$ с. Зависимость среднего диаметра кристаллов $D(t)$ приведены на рис. 6.22, з. Прямая линия была построена по данным измерений D с использованием метода наименьших квадратов. Средняя скорость роста кристаллов (которая определялась по наклону линии к абсциссе) $v = 0,002$ мкм·с⁻¹.

Зависимость площади, занимаемой кристаллами на микрофотографии $S(t)$, показана на рис. 6.22, д. Тот факт, что кривая кристаллизации в координатах $\ln[-\ln(1 - S/S_s)] - \ln t$ является прямой линией, указывает на то, что выполняется соотношение Джонсона–Мейла–Аврами–Колмогорова (JMAK):

$$x = 1 - \exp(-nt^k), \quad (6.7)$$

где доля закристаллизованного вещества $x = S/S_s$, а площадь анализируемого в электронном микроскопе участка пленки $S_s = 2,9$ мкм². Согласно рис. 6.22, з кинетические параметры кристаллизации $k = 1,3$ и $n =$

0,001. Когда доля закристаллизованного вещества $x = 0,632$, то согласно (6.7) характеристическое время $t_0 = 203$ с. Характеристическая длина $D_0 = v t_0 = 0,002 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 203 \text{ с} \approx 0,41 \text{ мкм}$. Объем кубической ячейки ZrO_2 $\Omega = 1,32 \cdot 10^{-10} \text{ мкм}^3$. В этом случае, согласно (6.1, б), относительная длина $\delta_0 \approx 805$.

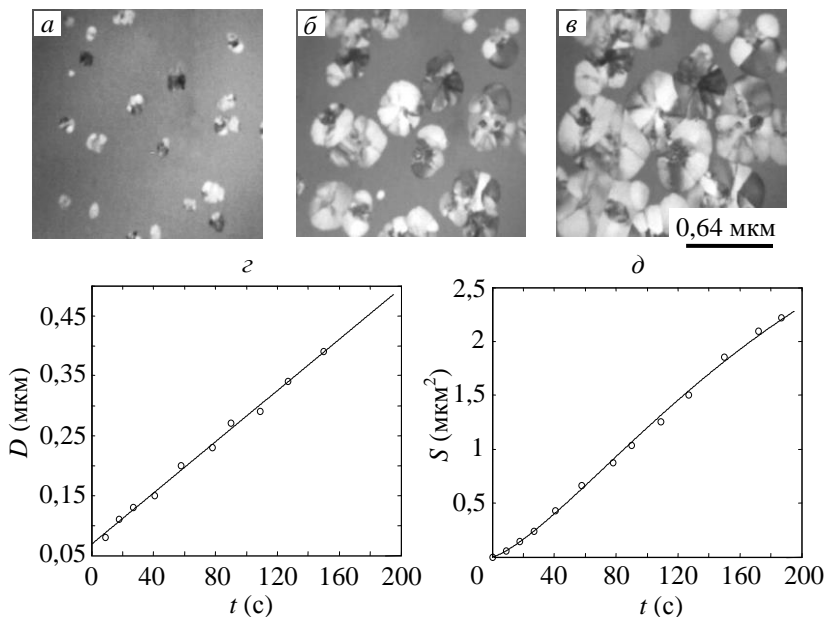


Рисунок 6.22 – Кинетика роста кристаллов в аморфной пленке ZrO_2 , осажденной лазерным испарением. Электронные микрофотографии соответствуют моментам времени t , прошедшим с начала записи процесса кристаллизации: (а) $t = 28,63$ с; (б) $t = 127,00$ с; (в) $t = 194,87$ с; (з) зависимость среднего диаметра D кристаллов от времени t ; (д) зависимость площади S кристаллов от времени t

Рис. 6.23 иллюстрирует кинетику ОПК аморфной пленки ZrO_2 , осажденную ионно-плазменным испарением. Электронные микрофотографии соответствуют моментам времени t , прошедшим с начала записи

процесса кристаллизации: (а) $t = 2,4$ с; (б) $t = 2,5$ с; (в) $t = 3,5$ с. Кинетические кривые, отражающие зависимости $D(t)$ и $x(t)$, приведены на рис. 6.23, г, д соответственно. Согласно рис. 6.23, г средняя скорость роста кристаллов $v = D'_t \approx 0,012$ мкм·с⁻¹. Как показывает рис. 6.23, д, при кристаллизации аморфной пленки ZrO₂, осажденной ионно-плазменным испарением, также реализуется экспоненциальная зависимость $x(t)$, описываемая соотношением (6.7). Значения кинетических параметров кристаллизации следующие: $k = 3,6$ и $n = 0,015$. Характеристическое время $t_0 = 3,211$ с. Характеристическая длина $D_0 = vt_0 = 0,012$ мкм·с⁻¹·3,211 с $\approx 0,039$ мкм. Согласно (6.1, б) относительная длина $\delta_0 \approx 77$.

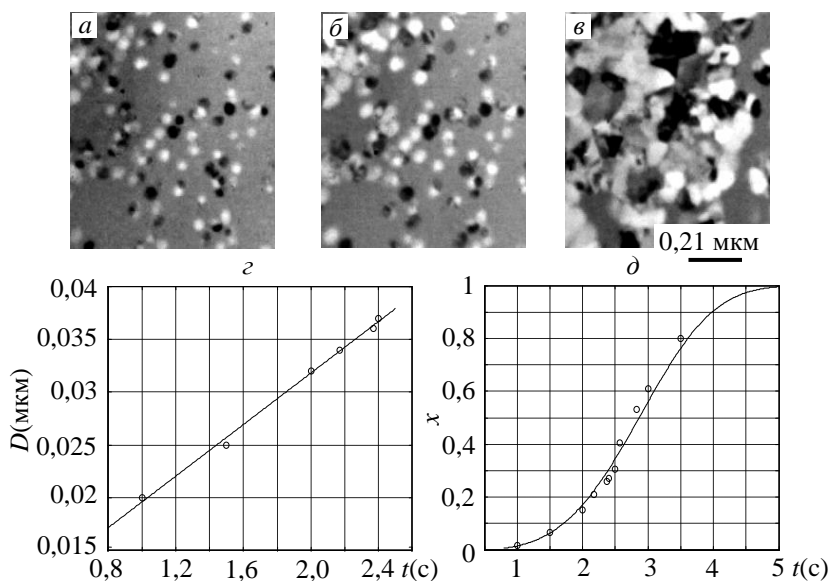


Рисунок 6.23 – Кинетика роста кристаллов в аморфной пленке ZrO₂, осажденной ионно-плазменным испарением. Электронные микрофотографии соответствуют моментам времени t , прошедшим с начала записи процесса кристаллизации: (а) $t = 2,4$ с; (б) $t = 2,5$ с; (в) $t = 3,5$ с; (г) зависимость среднего диаметра D кристаллов от времени t ; (д) зависимость доли кристаллической фазы x от времени t

Электронно-лучевая кристаллизация аморфных пленок ZrO_2 , осажженных ионно-плазменным распылением, приводит к образованию мелкодисперсной поликристаллической структуры с меньшим значением δ_0 . Чем меньше размер зерна кристаллизованной пленки, тем меньше безразмерный параметр δ_0 .

Заряд и энергия ионов в конденсируемом на подложке потоке при ионно-плазменном и лазерном распылении мишени отличаются. Ионно-плазменное осаждение создает большую плотность дефектов (например, центров окраски) в приповерхностном слое KCl , что приводит к большей плотности скрытых центров кристаллизации в аморфной пленке ZrO_2 .

6.4.2. Кристаллизация аморфных пленок $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$

На рис. 6.24, *а* представлена картина микродифракции аморфной пленки, полученной электронно-лучевым испарением в вакууме навески YbS . Картина микродифракции пленки после частичной ее кристаллизации и соответствующее ей электронно-микроскопическое изображение показаны на рис. 6.24, *б* и *в* соответственно.

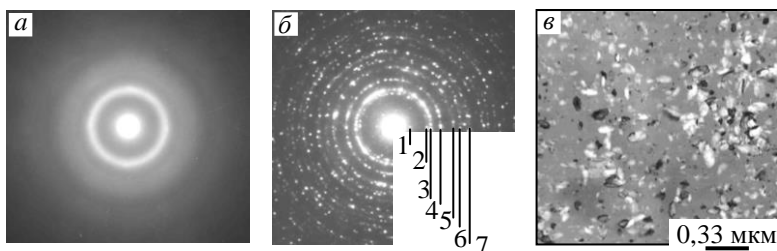


Рисунок 6.24 – Электроннолучевая кристаллизация аморфной пленки $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$: картина микродифракции в исходном состоянии (*а*) и после частичной кристаллизации пленки (*б*); электронно-микроскопическое изображение пленки после частичной кристаллизации (*в*)

Результат расшифровки картины микродифракции после кристаллизации пленки (см. рис. 6.24, *б*) сведен в табл. 6.2. Вычисленные

по измеренным диаметрам колец межплоскостные расстояния d сравнивали с литературными данными, содержащимися в таблицах International Centre for Diffraction Data – JCPDC. Удовлетворительное совпадение данных эксперимента и данных таблиц имело место лишь для $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ (иттербия оксид сульфид) гексагональной модификации с параметрами элементарной ячейки $a = 0,3722$ нм и $c = 0,6496$ нм (файл JCPDS 26-0614).

Таблица 6.2 – Результаты расшифровки картины микродифракции, приведенной на рис. 24, б

№ п/п	Данные работы			Данные таблиц JCPDC		
	d , нм	hkl	Фаза	d , нм	hkl	Фаза
1	0,643	001	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,650	001	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$
2	0,323	002	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,324	002	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$
3	0,289	101	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,2887	101	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$
4	0,228	102	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,2287	102	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$
5	0,186	110	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,1861	110	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$
6	0,164	200	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,1613	200	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$
7	0,146	105	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	0,1450	105	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$

Рис. 6.25 иллюстрирует кинетику ОПК аморфной пленки $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$. Электронные микрофотографии соответствуют моментам времени t , прошедшим с начала записи процесса кристаллизации: (а) $t = 1,40$ с; (б) $t = 2,03$ с; (в) $t = 2,80$ с. Средняя тангенциальная скорость роста кристаллов $\langle v_r \rangle$ (определенная как производная от среднего диаметра кристаллов по времени $\langle D \rangle'_t$) равна $0,290$ мкм·с⁻¹. Имеет место линейная зависимость плотности центров кристаллизации $N(t)$ от времени. Экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую $N(t) = (3,93 \cdot 10^8 \cdot t + 9,54 \cdot 10^7)$ см⁻² (рис. 6.25, г). Скорость зародышеобразования N'_t (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс) постоянна и равна $3,93 \cdot 10^8$ см⁻²·с⁻¹.

На рис. 6.25, δ представлена зависимость доли закристаллизованной области $x(t)$ в координатах $\ln[-\ln(1-x)] - \ln t$. Прямая линия построена по экспериментальным значениям x с использованием метода наименьших квадратов. Коэффициент корреляции, характеризующий тесноту линейной связи между $\ln[-\ln(1-x)]$ и $\ln t$, близок к единице. Тот факт, что кинетика кристаллизации аморфной фазы $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$ в этих координатах описывается прямой линией, указывает на применимость к процессу фазового превращения соотношения (6.7). Его можно записать в виде:

$$\ln[-\ln(1-x)] = k \ln t + \ln n. \quad (6.8)$$

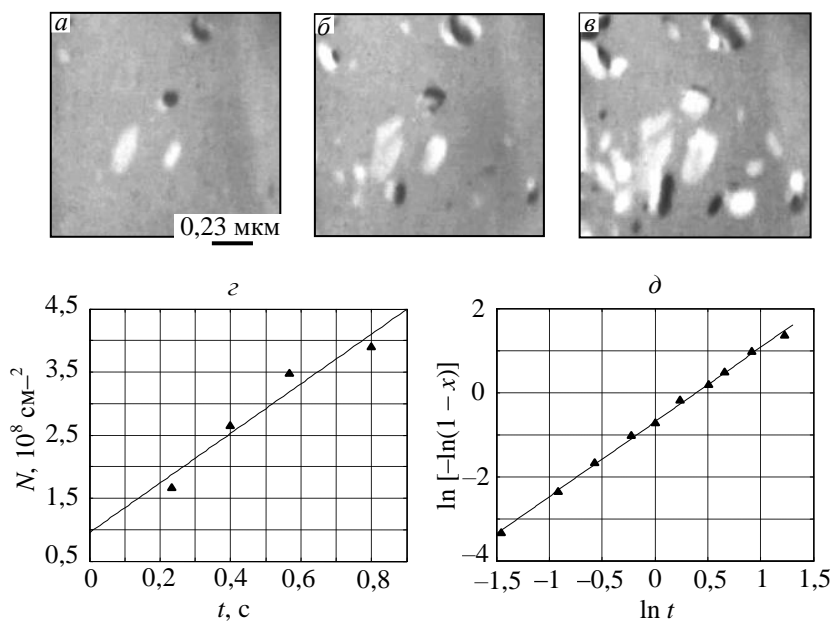


Рисунок 6.25 – Кинетика роста кристаллов $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$ в аморфной пленке. Микрофотографии соответствуют моментам времени t , прошедшим с начала киносъемки: (а) $t = 1,40$ с; (б) $t = 2,03$ с; (в) $t = 2,80$ с. Зависимость от времени плотности центров кристаллизации $N(t)$ (е) и доли кристаллической фазы $x(t)$ (д)

Согласно (6.8) коэффициент k есть тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, а $\ln n$ – точка пересечения прямой с осью ординат (рис. 6.25, д). В данном случае значения кинетических параметров кристаллизации следующие: $k = 1,77$, а $n = 0,5$. С учетом значений k и n характерная единица времени $t_0 = 1,48$ с, а характерная единица длины $D_0 = t_0 \cdot \langle v_r \rangle = 0,43$ мкм. Объем элементарной ячейки $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ $\Omega = 7,793 \cdot 10^{-11}$ мкм³. В этом случае согласно (6.1, б) относительная длина $\delta_0 \approx 1000$.

6.5. Дендритная полиморфная кристаллизация

Диоксид гафния (HfO_2) является огнеупорным материалом. Температура его плавления составляет 3170 ± 20 К. Также он отличается высокой стойкостью к воздействию кислот и щелочей. Устойчивой модификацией диоксида гафния вплоть до 1923 К является моноклинная модификация. Данные о ее структуре приведены в таблицах International Centre for Diffraction Data – JCPDC: $a = 0,51157$ nm, $b = 0,51819$ nm, $c = 0,52851$ nm, $\beta = 99,259^\circ$ (файл 43-1017C). Выше 1923 К эта модификация переходит в тетрагональную с параметрами $a = 0,514$ nm, $c = 0,525$ nm (файл 08-0342 таблиц JCPDC). Существует и орторомбическая модификация HfO_2 , для которой $a = 0,5008$ nm, $b = 0,5062$ nm, $c = 0,5223$ nm (файл 21-0904 таблиц JCPDC). Интерес к диоксиду гафния в тонкопленочном состоянии обусловлен возможностью его использования для замены SiO_2 , применяемого в качестве подзатворного диэлектрика в приборах на основе структур металл – диэлектрик – полупроводник.

Лазерное испарение мишени гафния в атмосфере кислорода приводит к образованию аморфных пленок HfO_2 на подложках при комнатной температуре. Начальные стадии кристаллизации аморфной пленки в результате действия электронного пучка показаны на рис. 6.26. Дендриты в аморфной пленке HfO_2 формируются двумя путями. В первом случае реализуется двустадийное превращение аморфная фаза–

дископодобный кристалл орторомбической модификации HfO_2 –дендрит моноклинной модификации HfO_2 . На рис. 6.26, *а* приведены картина микродифракции и электронно-микроскопическое изображение дископодобного кристалла орторомбической модификации HfO_2 . Рефлексы дифракционной картины соответствуют сечению $(\bar{3}2\bar{1})$ обратной решетки HfO_2 орторомбической модификации. Имеет место размерно-фазовый эффект. Когда диаметр диска D превышает критическую величину ($D^* \approx 0,1 - 0,4$ мкм), кристалл претерпевает структурно-морфологическое превращение, в результате которого образуется дендрит, подобный дендриту 2 на рис 6.26, *а*. Низкотемпературная моноклинная модификация HfO_2 формируется в виде пластинчатых доменов (рис. 6.27) в ромбической матрице HfO_2 .

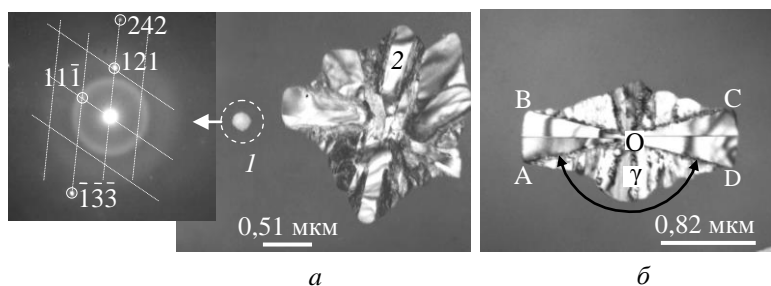


Рисунок 6.26 – Формирование дендритов в аморфной пленке HfO_2 :
а – электронно-микроскопическое изображение дископодобного кристалла (1) и дендрита (2) HfO_2 . Картина микродифракции кристалла 1 приведена в верхнем левом углу микрофотографии; *б* – электронно-микроскопическое изображение дендрита HfO_2 в аморфной пленке (пояснения в тексте)

Во втором случае реализуется одностадийное превращение аморфная фаза–дендрит моноклинной модификации HfO_2 . На рис. 6.26, *б* приведено электронно-микроскопическое изображение дендрита HfO_2 , образованного некристаллографическими ветвями различных порядков. Ветви первого порядка локализованы внутри секторов AOB и COD.

Разрывы изгибных контуров экстинкции на границе ветвей указывают на наличие разориентировки между ветвями, т.е. ветви являются некристаллографическими. Ветви второго и более высоких порядков локализованы внутри секторов ВОС и АОД с углом γ при вершине в точке О.

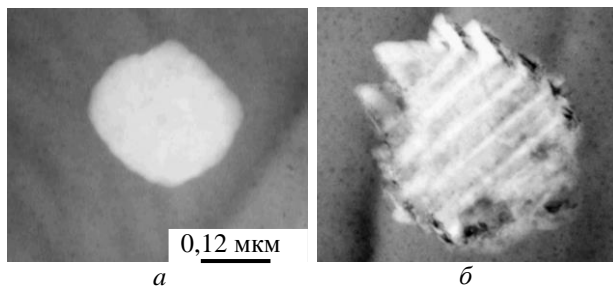


Рисунок 6.27 – Расщепление дископодобного кристалла: *а* – дископодобный кристалл ромбической модификации в аморфной пленке HfO_2 ; *б* – формирование пластинчатых доменов моноклинной модификации HfO_2 в матрице кристалла ромбической модификации HfO_2

6.5.1. Кинетика двустадийной кристаллизации аморфных пленок HfO_2

Образование дендрита из дископодобного кристалла HfO_2 орторомбической модификации иллюстрируют кинокадры, представленные на рис. 6.28. Электронно-микроскопические фотографии на рис. 6.28, *а, б* соответствуют дископодобному кристаллу. Момент начала структурно-морфологического превращения, когда диск достиг критического размера ($D^* \sim 0,25$ мкм) и контраст его изображения резко изменился, запечатлен на рис. 6.28, *в*. Последовательные этапы формирования дендрита показаны на рис. 6.28 *з–е*.

При переходе от кристалла в форме диска к дендриту кинетические характеристики кристаллизации также меняются. На рис. 6.29 показаны кинетические кривые кристаллизации, соответствующие кадрам рис. 6.28. Зависимость площади кристаллической фазы S на электронно-микроскопическом изображении от времени t показана на рис. 6.29, *а*.

Эта кривая кристаллизации в координатах $S - t$ имеет вид параболы (прямая в координатах $S - t^2$) с изломом в точке t , соответствующей моменту, когда $D = D^*$:

$$S = \alpha t^2 + \beta; \quad (6.9, \text{ а})$$

$$S = \alpha' t^2 + \beta'. \quad (6.9, \text{ б})$$

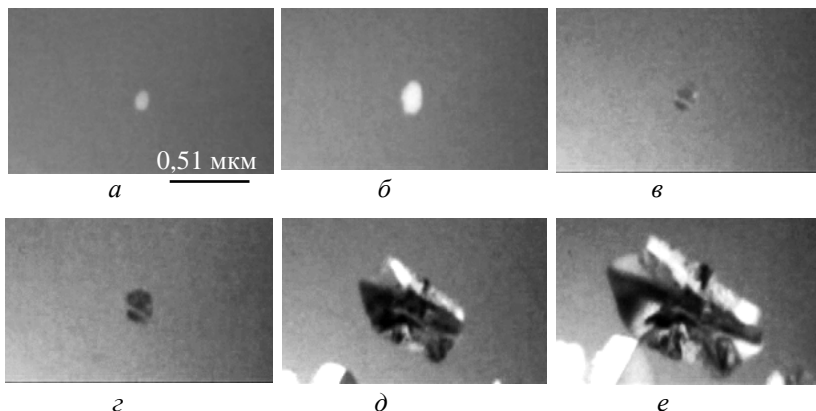


Рисунок 6.28 – Формирование дендрита при двустадийной кристаллизации аморфной пленки HfO_2 . Кинокадры соответствуют моментам времени t , прошедшим с начала момента видеорегистрации процесса превращения: (а) $t = 1,57$ с; (б) $t = 2,30$ с; (в) $t = 2,33$ с; (г) $t = 2,37$ с; (д) $t = 3,43$ с; (е) $t = 4,13$ с

Выражение (6.9, а) описывает зависимость $S(t)$, когда $D < D^*$; выражение (6.9, б) – зависимость $S(t)$ для $D > D^*$. При этом $\alpha = 0,01 \text{ мкм}^2 \text{ с}^{-2}$, $\alpha' = 0,09 \text{ мкм}^2 \text{ с}^{-2}$, $\beta = -6,15 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}^2$ и $\beta' = -0,48 \text{ мкм}^2$. Зависимость диаметра D кристаллической области ($D = (4S/\pi)^{0.5}$) от времени t показана на рис. 6.29, б. При $D < D^*$ рост дископодобных кристаллов происходит с постоянной скоростью ν (наклон прямой к оси абсцисс). После трансформации скорость роста заметно увеличивается. До расщепления скорость роста кристалла $\nu = 0,11 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$, а после расщепления $\nu' = 0,48 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$.

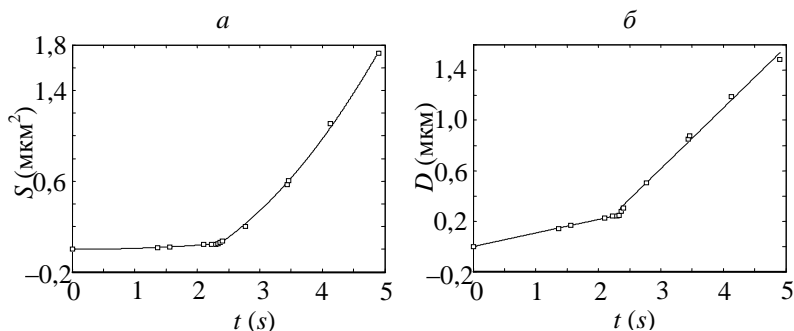


Рисунок 6.29 – Кинетические кривые двустадийной кристаллизации аморфной пленки HfO_2 : a – зависимость площади, занимаемой кристаллической фазой на электронно-микроскопическом изображении S от времени t ; b – зависимость диаметра кристалла D от времени t

Зависимость диаметра D кристаллической области ($D = (4S/\pi)^{0.5}$) от времени t показана на рис. 6.29, b . При $D < D^*$ рост дископодобных кристаллов происходит с постоянной скоростью v (наклон прямой к оси абсцисс). После трансформации скорость роста заметно увеличивается. До расщепления скорость роста кристалла $v = 0.11 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, а после расщепления $v' = 0.48 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Результаты относительной обработки измеренных значений D^* показан на рис. 6.30.

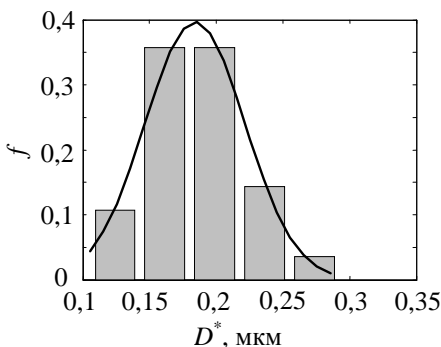


Рисунок 6.30 – Гистограмма относительных частот f реализации критических диаметров D^* кристаллов HfO_2 и кривая, соответствующая распределению Гаусса

6.5.2. Кинетика одностадийной кристаллизации аморфных пленок HfO_2

На рис. 6.31 представлены кинокадры одностадийной электронно-лучевой кристаллизации аморфной пленки HfO_2 . Превращение соответствует схеме аморфная фаза – дендрит моноклинной модификации HfO_2 . Кинетические кривые роста дендритов, соответствующие этим кинокадрам, показаны на рис. 6.32. В этом случае размерно-фазовый эффект отсутствует и кинетические кривые изломов не содержат.

На рис. 6.32, *а* показана зависимость длины h_1 дендритной ветви HfO_2 первого порядка и длин h_2 и h_3 дендритных ветвей второго порядка (рис. 6.31, *е*) от времени t . Увеличение h_1 , h_2 и h_3 происходит с постоянной скоростью $v_1 = 0,064 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$, $v_2 = 0,041 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$, $v_3 = 0,040 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Соотношение $v_1 > v_2 > v_3$ показывает, что дендритные ветви первого порядка растут быстрее дендритных ветвей более высоких порядков. Чем позже формируется дендритная ветвь, тем медленнее она растет. Рис. 6.32, *б* иллюстрирует квадратичную зависимость площади S сектора АОВ (рис. 6.31, *е*) от времени t .

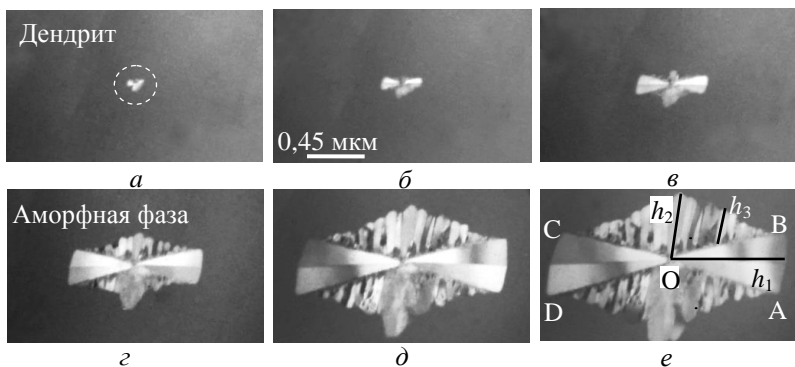


Рисунок 6.31 – Формирование дендрита при одностадийной кристаллизации аморфной пленки HfO_2 . Электронные микрофотографии соответствуют кадрам кинофильма, заснятым в моменты времени t , прошедшим после начала видеорегистрации процесса превращения: *а* – $t = 2,07 \text{ с}$; *б* – $t = 3,63 \text{ с}$; *в* – $t = 5,67 \text{ с}$; *г* – $t = 9,70 \text{ с}$; *д* – $t = 13,67 \text{ с}$; *е* – $t = 15,67 \text{ с}$

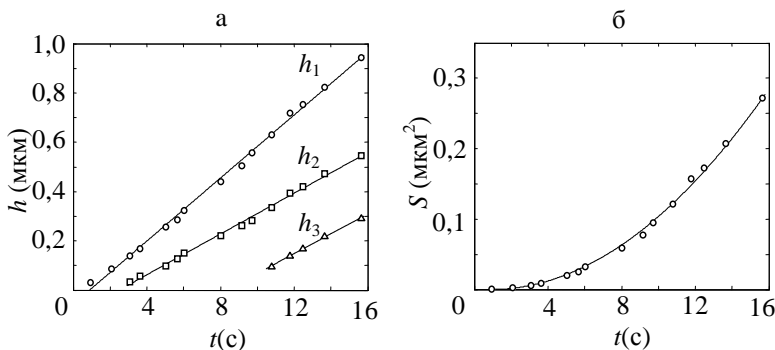


Рисунок 6.32 – Кинетические кривые одностадийной кристаллизации аморфной пленки HfO_2 : a – зависимость длины дендритных ветвей h_1 , h_2 и h_3 (рис. 6.31, e) от времени t ; $б$ – зависимость площади S сектора АОВ (рис. 6.31, e) от времени t

6.5.3. Геометрический отбор среди кристаллов, формирующих дендритные ветви HfO_2

В процессе кристаллизации аморфной пленки HfO_2 на боковой поверхности дендритных ветвей первого порядка образуются кристаллографически разориентированные дендритные ветви второго порядка; на боковой поверхности дендритных ветвей второго порядка образуются кристаллографически разориентированные дендритные ветви третьего порядка и так далее.

Типичный дендрит моноклинной модификации HfO_2 показан на рис. 6.33, a . Пары дендритных ветвей первого порядка образуют сектора АОВ and DOC. В левом верхнем углу микрофотографии приведена картина микродифракции от кристаллического участка внутри сектора АОВ (преимущественно от ветви I). Большинство рефлексов занимают положения в узлах сетки, соответствующей сечению $(-3 \ 1 \ -4)$ обратной решетки HfO_2 моноклинной модификации. Рефлексы вне этой сетки обусловлены дифракцией на дендритной ветви I' , которая разориентирована относительно дендритной ветви I .

На правом краю сектора АОВ вдоль базисной линии ОВ, являющейся следом базисной плоскости $(-1\ 1\ 1)$, расположены кристаллографически разориентированные дендритные ветви второго порядка. Эти ветви формируются в процессе геометрического отбора микрокристаллов, находящихся вблизи базисной линии ОВ, образующей с направлением наиболее быстрого роста угол $\delta \approx 58^\circ$.

График зависимости доли n выживших кристаллов от расстояния z до базисной линии ОВ показан на рис. 6.33, б. Измерения выполнены внутри параллелограмма KLMN (рис. 6.33, а). Левая граница KL отстоит от базисной линии ОВ на расстоянии $z_0 = 0,12$ мкм, где есть возможность надежного подсчета числа микрокристаллов. Положение правой границы MN исключает попадание аморфной фазы в анализируемую область.

Согласно представленному графику доля выживших кристаллов уменьшается от 100 % возле базисной линии ОВ до 34 % возле границы с аморфной фазой MN. При одностадийной кристаллизации HfO_2 форма дендритов подобна той, что представлена на рис. 6.31 вплоть до контактирования с другими дендритами, растущими в аморфной пленке. Ветви второго и третьего порядка сосредоточены внутри секторов ВОС и АОД с углом γ , вершина которого находится в точке О. Для дендрита на рис. 6.33, а этот угол $\gamma \approx 130^\circ$.

Результаты статистической обработки выявленных значений углов γ и δ при дендритной кристаллизации HfO_2 представлены на рис. 6.34 а и б соответственно. Согласно приведенным столбчатым диаграммам средние значения углов $\langle \gamma \rangle = 147^\circ$ и $\langle \delta \rangle = 71^\circ$.

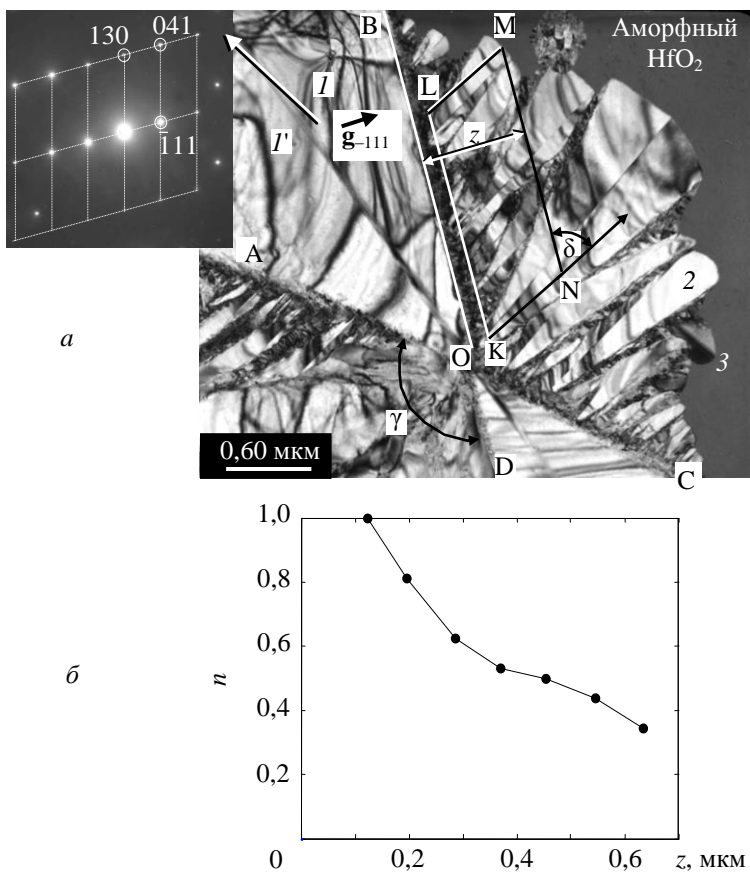


Рисунок 6.33 – Геометрический отбор при формировании дендрита в аморфной пленке HfO_2 : *a* – электронно-микроскопическое изображение дендрита с некристаллографическими осями первого (I), второго (2) и третьего (3) порядка (в левом верхнем углу микрофотографии приведена картина микродифракции от дендритной ветви (I) внутри сектора АОВ); *б* – зависимость доли «выживших» кристаллов n от расстояния z до базисной линии OB на рис. 6.33, *a*

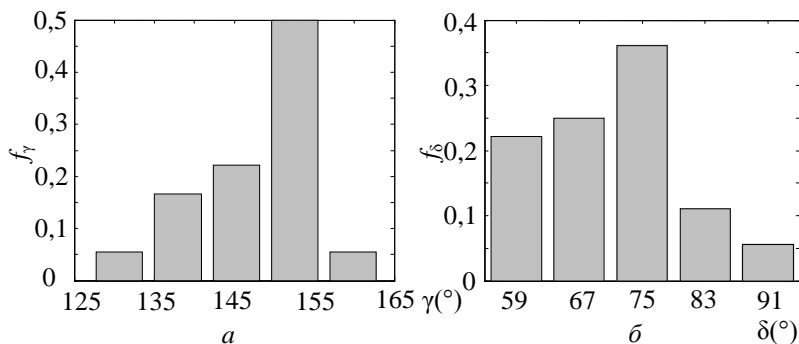


Рисунок 6.34 – Результаты статистической обработки угловых характеристик дендритных кристаллов, растущих в аморфных пленках HfO_2 : *a* – гистограмма относительных частот f_γ значений углов γ секторов роста дендритных ветвей второго порядка; *b* – гистограмма относительных частот f_δ значений углов δ между направлениями наиболее быстрого роста дендритных ветвей и базисной линией

В процессе геометрического отбора направление наиболее быстрого роста кристаллов ориентировано по нормали к базисной поверхности (т.е. $\delta = 90^\circ$). В нашем случае роста дендритов HfO_2 угол $\delta < 90^\circ$. Это связано с тем, что базисная поверхность не является стационарной, а создается движущимся фронтом кристаллизации, что вносит тангенциальную составляющую скорости роста дендритных ветвей.

Контрольные вопросы

1. Как происходит полиморфная кристаллизация аморфного вещества?
2. Назовите четыре кристаллизационные моды, реализуемые в аморфных пленках под воздействием электронного луча.
3. Как определяется безразмерная относительная длина кристаллизации δ_0 ?
4. Как реализуется метод киносъемки фазовых превращений в просвечивающем электронном микроскопе?
5. Поясните зависимость доли закристаллизованного вещества x от времени t при слоевой полиморфной кристаллизации аморфной пленки.
6. Поясните зависимость доли закристаллизованного вещества x от времени t при островковой полиморфной кристаллизации аморфной пленки.
7. Назовите основные формы роста кристаллов при электронно-лучевой кристаллизации аморфных оксидных пленок.
8. Что такое автоэпитаксия?
9. Как выполняется построение положения фронта кристаллизации в аморфной среде в разные моменты времени согласно геометрическому принципу Гюйгенса?
10. Поясните изменение кинетических характеристик роста кристалла HfO_2 при формировании дендрита в аморфной пленке?
11. Как проявляется геометрический отбор при формировании дендрита в аморфной пленке HfO_2 ?

Литература

1. Güntherodt H.-J. Glassy Metals I. Ionic Structure, Electronic Transport and Crystallization / H.-J. Güntherodt, H. Beck. – New York : Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 1981. – 225 p.
2. Lockwood E. H. A Book of Curves / E. H. Lockwood. – Cambridge : University Press, Cambridge, 1967. – 198 p.
3. Багмут А. Г. Электронно-микроскопическое исследование слоистой, островковой и дендритной полиморфной кристаллизации аморфных пленок / А. Г. Багмут // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013. – № 9, С. 78–86.
4. Bagmut A. G. Coherent Crystallization of Amorphous Films According to *In Situ* Transmission Electron Microscopy Data / A. G. Bagmut, A. V. Taran // J. Adv. Microsc. Res., 2013. – V. 8, № 1. – P. 57–60.
5. Bagmut A. G. Kinetics of autoepitaxial crystal growth in amorphous films of Cr_2O_3 / A. G. Bagmut, I. A. Bagmut // Journal of Crystal Growth, 2019. – V. 517, P. 68–71.
6. Bagmut A. G. Morphology and kinetics of crystals growth in amorphous films of Cr_2O_3 , deposited by laser ablation / A. G. Bagmut // Journal of Crystal Growth, 2018. – V. 492, № 6. – P. 92–97.
7. Bagmut A. G. Layer, island and dendrite crystallizations of amorphous films as analogs of Frank–van der Merwe, Volmer–Weber and Stranski–Krastanov growth modes / A. G. Bagmut // Functional Materials, 2019. – V. 26, № 1. – P. 6–15.
8. Bauer E. Recent advances in epitaxy / E. Bauer, H. Poppa // Thin Solid Films, 1972. – V. 12, № 1. – P. 167–185.
9. Bagmut A. G., Bagmut I. A. Kinetics of electron beam crystallization of amorphous films of $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$ / A. G. Bagmut, I. A. Bagmut // Journal of Non-Crystalline Solids, 2020.- V. 547, 1 November 2020.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ.....	6
1.1. Электронный луч.....	6
1.2. Преломление электронных лучей.....	8
1.3. Фокусировка электронных лучей.....	9
1.4. Несовершенства (абберации) магнитных линз.....	13
1.5. Предельное разрешение ПЭМ.....	16
1.6. Глубина резкости ПЭМ.....	19
1.7. Рассеяние электронов.....	20
1.7.1. Упругое рассеяние электронов на изолированном атоме.....	20
1.7.2. Рассеяние электронов на элементарной ячейке кристалла.....	22
1.7.3. Сфера Эвальда и дифракционная ошибка.....	23
1.7.4. Влияние структурного фактора на дифракцию электронов.....	25
1.7.5. Амплитуда волны, дифрагированной на совершенном кристалле.....	28
Контрольные вопросы.....	31
Литература.....	32
2. ПРОСВЕЧИВАЮЩИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП.....	33
2.1. Основные составляющие ПЭМ.....	33
2.2. Режимы работы микроскопа.....	34
2.3. Калибровка ПЭМ.....	38
2.3.1. Калибровка увеличения.....	39
2.3.2. Калибровка угла поворота микроскопического изображения относительно дифракционной картины.....	40
2.3.3. Определение дифракционной постоянной микроскопа, работающего в режиме электронографа.....	41
2.3.4. Определение дифракционной постоянной микроскопа, работающего в режиме микродифракции.....	42
Контрольные вопросы.....	45

Литература.....	46
3. Контраст электронно-микроскопического изображения.....	47
3.1. Толщинный контраст.....	48
3.2. Дифракционный контраст.....	52
3.2.1. Полосы толщинных контуров.....	52
3.2.2. Полосы изгибных контуров.....	57
3.2.3. Деформационный контраст от несовершенных кристаллов.....	60
3.3. Фазовый контраст.....	63
3.3.1. Изображения плоскостей кристаллической решетки.....	63
3.3.2. Муаровые полосы.....	67
3.4. Магнитный контраст (лоренцева микроскопия).....	72
Контрольные вопросы.....	77
Литература.....	78
4. Фазоконтрастные изображения дефектов в кристаллах Sb_2S_3	79
4.1. Вопросы методики.....	80
4.1.1. Получение и кристаллизация пленок.....	80
4.1.2. Изображение плоскостей и дефокусировка объективной линзы микроскопа.....	82
4.2. Дефекты упаковки в кристаллах Sb_2S_3	88
4.3. Границы зерен в кристаллах Sb_2S_3	92
4.3.1. Малоугловые границы.....	92
4.3.2. Высокоугловые границы.....	96
Контрольные вопросы.....	101
Литература.....	102
5. Структурно-фазовые превращения, инициированные воздействиями «in situ».....	103
5.1. Объемные изменения при фазовых превращениях.....	103
5.1.1. Определение относительного изменения плотности вещества.....	104
5.1.2. Статистический анализ результатов измерений.....	106
5.2. Тепловая инициация структурных изменений.....	111
5.2.1. Термическая деструкция фторопластовых пленок.....	111

5.2.2. Кристаллизация и деструкция пленок аморфного рения.....	115
5.3. Полиморфное превращение в пленках никеля.....	116
5.3.1. Структурно-фазовое состояние пленок Ni.....	118
5.3.2. Превращения при отжиге.....	120
5.3.3. Изменения плотности и магнитных характеристик.....	122
Контрольные вопросы.....	127
Литература.....	128
6. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ КИНЕМАТОГРАФИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК.....	129
6.1. Классификация превращений при электронно-лучевой кристаллизации	129
6.1.1. Кристаллизационные моды.....	129
6.1.2. Относительная длина кристаллизации.....	132
6.2. Получение пленок и видеорегистрация кристаллизации «in situ».....	134
6.3. Слойная полиморфная кристаллизация.....	135
6.3.1. Дискотипные кристаллы.....	136
6.3.2. Серповидные кристаллы.....	139
6.3.3. Игольчатые кристаллы.....	143
6.3.4. Автоэпитаксия.....	146
6.3.5. О движении границы кристалл – аморфная фаза при слоевой полиморфной кристаллизации.....	150
6.4. Островковая полиморфная кристаллизация (ОПК).....	153
6.4.1. Кристаллизация аморфных пленок диоксида циркония.....	154
6.4.2. Кристаллизация аморфных пленок $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$	157
6.5. Дендритная полиморфная кристаллизация.....	160
6.5.1. Кинетика двустадийной кристаллизации аморфных пленок HfO_2	162
6.5.2. Кинетика одностадийной кристаллизации аморфных пленок HfO_2	165
6.5.3. Геометрический отбор среди кристаллов, формирующих дендритные ветви HfO_2	166
Контрольные вопросы.....	170
Литература.....	171

Навчальне видання

БАГМУТ Олександр Григорович

БАГМУТ Іван Олександрович

ВСТУП ДО ПРОСВІЧУВАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ “IN SITU”

Навчальний посібник

з курсу «Методи електронно-мікроскопічного аналізу матеріалів»
для студентів спеціальностей «Прикладна фізика і наноматеріали»
та «Матеріалознавство», у тому числі для іноземних студентів

Роботу до видання рекомендувала проф. Любченко О. А.

Редактор *О. І. Шпильова*

Видання російською мовою

План 2020 р., поз. 17

Підп. до друку 01.07.20. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Riso-друк. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 8,85.
Наклад 50 прим. Зам. № 9/09/2020. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХП».
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2

Видавець і виготовлювач: ТОВ "В СПРАВІ"
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
серія ДК № 4845 від 06.02.2015 р.
м. Харків, вул. Жон Мироносиць, 10, оф. 6,
тел. +38(057)714-06-74, +38(050)976-32-87
copy@vlavke.com